朗道理论物理

量子力学（下）

下 册 目 录

第十一章　双原子分子

§78　双原子分子的电子谱项

在分子理论中，原子核质量远大于电子质量这一事实起着重要的作用．由于这种质量差别，分子中原子核的运动速度远小于电子速度．这就有可能把电子的运动看作是电子在相隔一定距离的一些固定原子核之间的运动．对这样一种系统求出的能级 U_n，就称为分子的**电子谱项**．电子谱项与原子能级(它是一组数值)不同，它不是一组数值而是以分子中各个原子核间距离为参量的一个函数．U_n 中还包含原子核之间相互作用的静电能量，所以 U_n 实质上就是当诸固定的原子核具有给定排列时的分子总能量．

我们先从类型最简单的分子——双原子分子考虑起，它可以供我们进行最完备的理论研究．双原子分子的电子谱项只是核距 r 这一个参量的函数．

原子谱项是按总轨道角动量 L 的数值加以分类的，这是原子谱项分类工作中的一个首要原则．但在分子中并不存在电子总轨道角动量的守恒律，因为多个原子核的电场并不是一个辏力场．

可是在双原子分子中，电场对两个原子核的联线而言具有轴对称性．由于轨道角动量沿该轴的分量是一个守恒量，我们可按该分量的各种数值对分子的电子谱项进行分类．沿分子轴的总轨道角动量分量，其绝对值习惯上记作 Λ；Λ 的取值 0, 1, 2, …，Λ 值不同的各个谱项通常用大写的希腊字母加以区别，这些希腊字母与 L 值不同的原子谱项所用的各个拉丁字母相对应．例如 $\Lambda=0$,

1, 2 时分别称为 Σ, Π 和 Δ 谱项. 较大的 Λ 值通常可不考虑.

其次, 分子的每个电子态是由该分子中所有电子的总自旋 S 加以标志的. 如果 S 不等于零, 对总自旋的空间方向而言就有 $2S+1$ 重简并①. 和原子的情形一样, 数值 $2S+1$ 称为该谱项的**多重度**, 并把它标记在该谱项字母的左上角, 例如 $^3\Pi$ 代表 $\Lambda=1$, $S=1$ 的谱项.

分子的对称性除了能绕对称轴旋转任意角度以外, 还可以对通过对称轴的任一平面进行反射, 如果我们施行这样的一次反射, 分子的能量保持不变. 可是, 反射以后所得的态并不完全等同于原来的态. 因为, 对通过分子轴的一个平面内进行一次反射后, 沿该轴的角动量(它是一个轴矢量)要变号. 于是我们得出结论, Λ 值不等于零的所有电子谱项都是双重简并的: 每个能量值对应两个态, 这两个态中轨道角动量沿分子轴的投影方向是相反的. 在 $\Lambda=0$ 的情形中, 分子态对反射完全不变, 因此 Σ 谱项并不简并, 反射的结果 Σ 谱项的波函数只是改变了一个常数倍. 由于对同一平面的两次反射等于一个恒等变换, 这个常数只能是 ±1. 因此我们有必要把波函数反射后保持不变的 Σ 谱项与波函数反射后变号的 Σ 谱项区分开来. 前者记作 Σ^+, 后者记作 Σ^-.

如果分子是由两个相同原子组成的, 就会出现一种新的对称性, 使它的电子谱项多出一个标记. 原子核全同的一个双原子分子, 在原子核联线的中点处具有一个对称中心②(我们把它取作原点). 因而哈密顿量对分子中所有电子坐标的同时变号(原子核坐标不变号)保持不变. 由于上述变换③算符也和总轨道角动量算

---

① 在这里我们略去了来自相对论作用的精细结构(见后面 §83 和 §84).

② 还有一个对称面, 即分子轴的垂直平分面, 但是这个对称元素无需单独考虑, 有了对称中心和对称轴后就能自动给出这个对称面.

③ 不要和分子中所有粒子坐标的同时反演混淆起来(参考 §86).

符相对易，我们就有可能把具有给定Λ值的谱项按其宇称分类：电子坐标变号时，偶态（记作g）的波函数保持不变，奇态（记作u）的波函数变一符号，代表宇称的下标u和g按惯例放在谱项字母的右下角，例如Π_u，Π_g，等等。

下面是一个经验事实，绝大多数具有化学稳定性的双原子分子的电子基态是完全对称的：电子波函数对分子的所有对称变换一律保持不变。绝大多数情形下基态的总自旋S还等于零。换句话说，分子的基项为$^1\Sigma^+$，如果该分子由两个相同原子所组成，则为$^1\Sigma_g^+$。这些规则的例外有O_2分子（基项为$^3\Sigma_g^-$）和NO分子（基项为$^2\Pi$）。

例　　题

对于H_2^+离子的电子谱项的薛定谔方程，试用椭圆坐标分离其变量。

解　在两个静止质子的电场中，单电子的薛定谔方程为（采用原子单位）

$$\Delta\psi+2\left(E+\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\psi=0,$$

椭圆坐标ξ，η由下式定义：

$$\xi=\frac{r_1+r_2}{R},\quad \eta=\frac{r_2-r_1}{R};\quad 1\leqslant\xi\leqslant\infty,\quad -1\leqslant\eta\leqslant 1.$$

第三个坐标φ就是绕两核联线的转角，R是两核的间距（见《力学》，§48）。这个坐标系中的拉普拉斯算符为

$$\Delta=\frac{4}{R^2(\xi^2-\eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right]$$
$$+\frac{1}{R^2(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

令

$$\psi=X(\xi)Y(\eta)e^{i\Lambda\varphi},$$

我们得下列X和Y的方程

$$\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{dX}{d\xi}\right]+\left(\frac{1}{2}ER\xi^2+2R\xi+A-\frac{\Lambda^2}{\xi^2-1}\right)X=0,$$

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{dY}{d\eta}\right]+\left(-\frac{1}{2}ER\eta^2-A-\frac{\Lambda^2}{1-\eta^2}\right)Y=0,$$

式中 A 是分离参量.

每个电子谱项 $E(R)$ 由三个量子数描述: A 以及两个"椭圆量子数"n_ξ和 n_η,后者确定了函数 $X(\xi)$ 和 $Y(\eta)$ 的零点数目.

§ 79 电子谱项的相交

双原子分子中的电子谱项作为核距 r 的函数可以用能量对 r 的作图法表出, 考察代表不同谱项的不同曲线的相交问题颇有意义.

设 $U_1(r)$ 和 $U_2(r)$ 是两个不同的电子谱项. 如果它们相交于某一点, 那末函数 U_1 和 U_2 在该点附近就会有接近值. 为了判断怎样才能相交, 最好对问题进行以下的处理. 我们考虑一个 r_0 点, 该点处的 $U_1(r)$和 $U_2(r)$函数值十分接近但是并不相等(我们记作 E_1 和 E_2), 现在来看一下该点位移一个很短的距离 δr 后能不能使 U_1 和U_2 值变得相等. 能量 E_1 和 E_2 是核距为 r_0 的场内多电子系统哈密顿量 $\hat{H}_0$ 的两个本征值. 如果使距离 r_0 增加 δr, 哈密顿量变成 $\hat{H}_0+\hat{V}$, 其中的 $\hat{V}=\delta r\cdot\partial\hat{H}_0/\partial r$ 是一个小的改正, 函数 U_1 和 U_2 在 $r_0+\delta r$ 点的值可看作这个新哈密顿量的本征值. 这个观点使我们可以用微扰论求出 $U_1(r)$和 $U_2(r)$ 谱项在 $r_0+\delta r$ 点的值, $\hat{V}$ 看成算符 $\hat{H}_0$ 的一个微扰.

可是, 通常的微扰论方法在这里并不适用, 因为未微扰问题中的能量本征值 E_1 和 E_2 十分接近, 其差值一般讲来并不远大于微扰量, 条件(38.9)式并不满足. 由于差值 E_2-E_1 趋于零时变成有简并的本征值情形, 我们自然可试用类似于 § 39 中的方法去解决具有相近本征值的问题.

设 ψ_1, ψ_2 是未微扰算符$\hat{H}_0$的两个本征函数, 属于能量 E_1, E_2. 我们不用 ψ_1 和 ψ_2 而用下列线性组合作为零级近似

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2. \tag{79.1}$$

把上式代入受微扰方程

$$(\hat{H}_0+\hat{V})\psi=E\psi \tag{79.2}$$

得到

$$c_1(E_1+\hat{V}-E)\psi_1+c_2(E_2+\hat{V}-E)\psi_2=0,$$

对上式分别左乘 ψ_1^* 和 ψ_2^*，积分后得到两个代数方程

$$\left.\begin{aligned}c_1(E_1+V_{11}-E)+c_2V_{12}=0,\\ c_1V_{21}+c_2(E_2+V_{22}-E)=0,\end{aligned}\right\} \tag{79.3}$$

由于算符 $\hat{V}$ 是自厄的，矩阵元 V_{11} 和V_{22} 是实数并且 $V_{12}=V_{21}^*$. 以上两式的相容条件为

$$\begin{vmatrix}E_1+V_{11}-E & V_{12}\\ V_{21} & E_2+V_{22}-E\end{vmatrix}=0$$

因而

$$E=\frac{1}{2}(E_1+E_2+V_{11}+V_{22})\pm\sqrt{\frac{1}{4}(E_1-E_2+V_{11}-V_{22})^2+|V_{12}|^2}. \tag{79.4}$$

上式给出了欲求的一级近似能量本征值.

如果在 $r_0+\delta r$ 处这两个谱项的能值相等，(即谱项相交)，这就意味着(79.4)式给出的两个E值相等. 为此必须令(79.4)根号中的表式等于零. 由于它是两个平方项之和，故谱项存在交点的条件是

$$E_1-E_2+V_{11}-V_{22}=0,\ V_{12}=0. \tag{79.5}$$

可是，可供我们支配的决定微扰 $\hat{V}$ 的只有一个任意参量，即位移量 δr. 因此(79.5) 的两个方程一般讲来不能同时满足 (假定 ψ_1, ψ_2 已选成实函数，故 V_{12} 也是实的).

但也有可能碰到 V_{12} 矩阵元恒等于零的情形，此时 (79.5) 只留下一个方程，适当选择 δr 可使该方程得到满足. 这种情形总是发生在所考虑的两个谱项具有不同对称性的时候. 这里所讲的对

称性是指所有可能的对称形式：绕轴转动，对平面的反射，反演，也指电子的对换。在双原子分子中，这意味着所指的是具有不同 Λ 值，不同宇称或不同多重度的谱项，或者是指（对 Σ 谱项而言）Σ^+ 和 Σ^- 谱项。

上述论断的成立，在于微扰算符（和哈密顿量本身一样）与分子的所有对称算符相对易，包括沿轴的角动量算符，反射和反演算符以及电子的对换算符。§29 和 §30 中曾经证明，对于一个与角动量及反演算符都对易的标量算符而言，它的非零矩阵元只有角动量和宇称都相同的状态之间的跃迁矩阵元。一般情形下，当所对易的算符为任意的对称算符时，这个证明仍能成立。我们不在这里重复这个证明，因为 §97 中将在群论基础上给出另一个普遍证明。

因此我们得到这样的结论，双原子分子中只有对称性不同的谱项才能相交，对称性相同的谱项是不能相交的（E. Wigner 和 J. Von Neumann 1929）。如果在某种近似计算的结果中，我们得到了对称性相同的两个相交谱项，那末在下一级的近似计算中它们就会分开，如图 27 的实线所示。

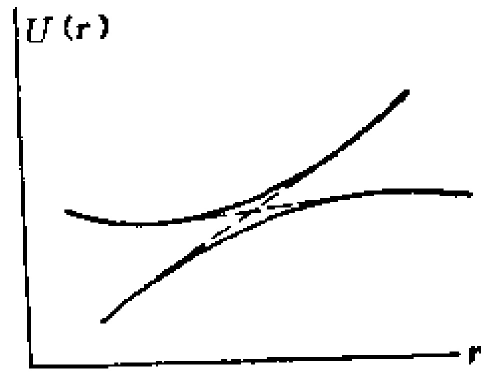


图 27

应该强调的是，这个结论不只是对双原子分子成立，而且是量子力学的一个普遍定理：只要哈密顿量中含有某个参量从而它的本征值是该参量的函数时，这个结论即能成立。

采用群论的术语（见 §96），谱项有可能相交的一般条件是，这两个谱项应该分属于系统哈密顿量对称群的两个不同的不可约

表示①.

多原子分子中，电子谱项不是一个参量而是若干个参量的函数，这些参量就是各个核距. 令 s 为独立核距数. 在具有 N 个 $(N>2)$ 原子的分子中，当原子核可任意排列时，这个数 $s=3N-6$. 从几何学的观点看来，每个 $U_n(r_1, \cdots, r_s)$ 谱项是 $s+1$ 维空间中的一个曲面，这些曲面的交区可以有不同的维数，从 0 维（交于一点）到 $s-1$ 维. 除了微扰 $\hat{V}$ 现在不是由一个参量而是由 s 个参量 $\delta r_1, \cdots, \delta r_s$ 所确定的以外，上面所作的推导全部有效. 即使是两个参量，(79.5) 中的两个方程式一般讲来总能得到满足. 因此得出这样的结论：多原子分子中任意两个谱项都有可能相交. 如果这两个谱项具有相同的对称性，则其交区由 (79.5) 式的两个条件所确定，从而这个交区是 $s-2$ 维的. 如果这两个谱项具有不同的对称性，(79.5) 式中只留下一个条件，这个交区是 $s-1$ 维的.

例如 $s=2$ 时，谱项可表为三维坐标系中的曲面. 当谱项的对称性不同时，这些曲面的交线是一条直线 $(s-1=1)$，而当对称性相同时，则交于一点 $(s-2=0)$. 在后一种情形下，不难判明交点附近的曲面形状. 谱项交点附近的能量值是由 (79.4) 式给出的. 该式中的矩阵元 V_{11}, V_{22}, V_{12} 是位移 $\delta r_1, \delta r_2$ 的线性函数，因而也是距离 r_1，r_2 本身的线性函数. 由解析几何知道，这样的一个方程确定了一个椭圆锥面. 因此这两个谱项在交点附近可以表成任意放置的一个双椭圆锥面（图28）.

---

① 这个规则的表观例外是 H_2^+ 离子的电子谱项，它们由角动量分量 Λ 以及两个椭圆量子数 n_ξ 和 n_η 来描述（见 § 78，例题），由于这些量子数分别与不同变量的函数相联系，这就无法阻止 Λ 值相同而 n_ξ 和 n_η 值不同的两个 $E(R)$ 谱项相交，即使这些谱项对旋转和反射具有相同的对称性，但实际上，该系统的薛定谔方程中变量的可分离性，说明了它的哈密顿量尚有来自几何性质以外的更高对称性，相对于这个完整对称群而言，n_ξ 和 n_η 值不同的态具有不同的对称类型.

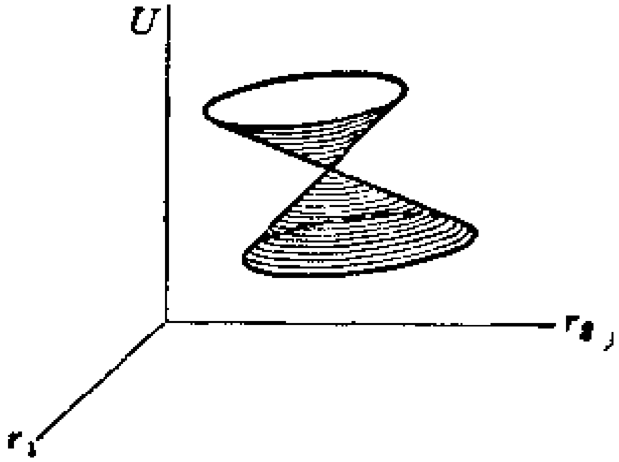


图 28

§80 分子谱项与原子谱项的关系.

当我们增大双原子分子内原子核间的距离时，其极限是两个孤立原子(或离子)．因此就产生了分子的电子谱项与分开后所得的原子态之间的对应关系问题(E. Wigner, E. Witmer 1928)．这种关系并不是单值的：如果把两个给定态的原子靠拢起来，所得的分子可以具有各种不同的电子态.

我们先假定该分子是由两个不同原子组成的．设孤立原子分别处于轨道角动量为 L_1, L_2 自旋为 S_1, S_2 的态中并令 $L_1 \geqslant L_2$．角动量沿原子核联线的投影值可取 $M_1 = -L_1, -L_1+1, \cdots L_1$ 和 $M_2 = -L_2, -L_2+1, \cdots L_2$．和 M_1+M_2 的绝对值确定了这两个原子靠拢后所得的Λ值．把 M_1 和M_2 的各种可能值相加起来，我们发现所得的各种 $\Lambda = |M_1+M_2|$ 值的次数如下：

$$
\begin{array}{ll}
\Lambda = L_1+L_2 & 2\text{ 次} \\
L_1+L_2-1 & 4\text{ 次} \\
\cdots\cdots & \\
L_1-L_2 & 2(2L_2+1)\text{次} \\
L_1-L_2-1 & 2(2L_2+1)\text{次}
\end{array}
$$

…………………………

1	$2(2L_2+1)$ 次
0	$2L_2+1$ 次

我们记得，$\Lambda\neq0$ 的谱项都是双重简并的，$\Lambda=0$ 的谱项都是无简并的，因此有：

$$\left.\begin{array}{l} \Lambda=L_1+L_2 \text{ 的谱项共 1 个,} \\ \Lambda=L_1+L_2-1 \text{ 的谱项共 2 个,} \\ \cdots\cdots \\ \Lambda=L_1-L_2 \text{ 的谱项共 } 2L_2+1 \text{ 个,} \\ \Lambda=L_1-L_2-1 \text{ 的谱项共 } 2L_2+1 \text{ 个,} \\ \cdots\cdots \\ \Lambda=0 \text{ 的谱项共 } 2L_2+1 \text{ 个;} \end{array}\right\} \tag{80.1}$$

一共有$(2L_2+1)(2L_1+1)$个谱项，它们的Λ值从 0 到 L_1+L_2.

两个原子的自旋 S_1, S_2 按角动量相加的一般规则组合成为分子的总自旋，给出下列各个可能的S值：

$$S=S_1+S_2,\ S_1+S_2-1,\ \cdots|S_1-S_2|. \tag{80.2}$$

把每个S值和(80.1)中的各个Λ值组合起来，即得所合成的分子中所有可能谱项的完备记载.

对于Σ谱项，还有一个符号问题. 这个问题是很易解决的，只需注意到当 $r\to\infty$ 时，分子波函数可以表成两个原子波函数的乘积（或乘积之和）. $\Lambda=0$ 的角动量既可以从不等于零但有 $M_1=-M_2$ 的两个原子角动量相加而成，也可以从 $M_1=M_2=0$ 的两个原子角动量相加而成. 我们用 $\psi^{(1)}_{M_1}$, $\psi^{(2)}_{M_2}$代表第一个和第二个原子的波函数. 当 $M=|M_1|=|M_2|\neq0$时，可作以下的对称乘积和反对称乘积：

$$\psi^+=\psi^{(1)}_M\psi^{(2)}_{-M}+\psi^{(1)}_{-M}\psi^{(2)}_M,$$

$$\psi^-=\psi^{(1)}_M\psi^{(2)}_{-M}-\psi^{(1)}_{-M}\psi^{(2)}_M.$$

对竖直平面(即通过分子轴的一个平面)的反射使角动量的轴向投影变号，从而使$\psi_M^{(1)}, \psi_M^{(2)}$分别变成$\psi_{-M}^{(1)}, \psi_{-M}^{(2)}$，以及反之. 此时函数$\psi^+$保持不变而$\psi^-$变一符号，前者对应于$\Sigma^+$谱项，后者对应于$\Sigma^-$谱项. 因此对于每个$M$值，得到一个$\Sigma^+$谱项和一个$\Sigma^-$谱项. 由于$M$可以取$L_2$个不同的值($M=1, \cdots L_2$)，总共有$L_2$个$\Sigma^+$谱项和$L_2$个$\Sigma^-$谱项.

另一方面，若$M_1=M_2=0$，分子波函数的形式为$\psi=\psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$. 为了判明$\psi_0^{(1)}$函数对竖直平面的反射所具有的性质，我们选取一个坐标系，它的原点在第一个原子的中心，它的z轴沿着分子轴. 我们注意到，对xz竖直平面内的反射，等价于对原点反演后再绕y轴旋转$180°$. $\psi_0^{(1)}$函数经过反演后要乘以P_1，$P_1=\pm 1$是第一个原子的所给态的宇称. 其次，无限小旋转算符作用于波函数后所得的结果(从而任一有限大旋转的结果)，完全由该原子的总轨道角动量所决定. 因此只须考虑轨道角动量为l(同时角动量的z分量$m=0$)的一个单电子原子这一特殊情形就足够了. 把结果中的l换成L，即得对于任意原子的解. $m=0$的电子波函数的角部除了一个常系数外等于$P_l(\cos\theta)$[见(28.8)]. 绕y轴旋转$180°$相当于$x\to -x, y\to y, z\to -z$的变换，或者相当于球坐标中$r\to r, \theta\to \pi-\theta, \varphi\to\pi-\varphi$的变换. 此时有$\cos\theta\to -\cos\theta$，而$P_l(\cos\theta)$函数则乘以$(-1)^l$.

由此得出结论，对竖直平面内反射的结果，$\psi_0^{(1)}$函数要乘以$(-1)^{L_1}P_1$. 同理$\psi_0^{(2)}$要乘以$(-1)^{L_2}P_2$，因而$\psi=\psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$波函数要乘以$(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2$. 谱项为$\Sigma^+$或$\Sigma^-$，要看这个因子等于$+1$还是$-1$.

总结所得结果，我们发现，$(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2=+1$时在总数为$2L_2+1$个的Σ谱项(每个具有适当的多重度)中，共有L_2+1个Σ^+谱项和L_2个Σ^-谱项，$(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2=-1$时则反之.

现在考虑两个相同原子所组成的分子．把原子的自旋和轨道角动量组合成为分子的总 S 和 Λ 的规则，仍和不同原子构成分子时的情形相同．所不同的是谱项具有奇偶．在这里必须区分两种情况，要看这两个被结合原子是处于相同状态还是处于不同状态．

如果这两个原子处于不同状态①，它的谱项总数要比不同原子的情形大一倍．实际上，对原点(即分子轴的平分点)的反射使得两个原子的状态相互对换．把分子波函数相对于原子态的对换进行对称化或反对称化以后，可得两个谱项(具有相同的 Λ 和 S)，其中的一个是偶的另一个是奇的．因此总起来说，有数目相同的偶谱项和奇谱项．

另一方面，如果这两个原子处于相同状态，则其总态数仍和具有不同原子的分子相同．至于这些态的宇称问题，研究后②（这个研究由于太烦，不在这里给出）得到下列结果：

设 N_u, N_g 为具有给定 Λ 和 S 值的奇偶谱项数．则：

Λ 奇数时，$N_g=N_u$；

Λ 偶数和 S 偶数 ($S=0, 2, 4, \cdots$) 时，$N_g=N_u+1$；

Λ 偶数和 S 奇数 ($S=1, 3, \cdots$) 时，$N_u=N_g+1$．

最后，在 Σ 谱项中还应区分 Σ^+ 和 Σ^-．此时有，

S 偶数时，$N_g^+=N_u^-+1=L+1$，

S 奇数时，$N_u^+=N_g^-+1=L+1$；

其中的 $L_1=L_2\equiv L$．所有 Σ^+ 谱项的宇称为 $(-1)^S$，所有 Σ^- 谱项的宇称为 $(-1)^{S+1}$．

除了以上考虑过的分子谱项与 $r\to\infty$ 时的原子谱项间的关系问题以外，我们还可以提出分子谱项与 $r\to 0$ 时亦即两个原子核合成一点时的"复合原子"谱项间的关系（例如 H_2 分子谱项与 He 原

① 特别是，我们可以讨论一个中性原子和一个电离原子的结合．

② 参考 E. Wigner, E. Witmer. Zs. f. Physik 51, 859, 1928.

子谱项间的关系)．我们不难导出以下的规则．从自旋为S轨道角动量为L宇称为P的一个“复合”原子谱项出发，把其组成原子分开后，可得自旋为S角动量的轴分量值为$\Lambda=0, 1, \cdots L$的各个分子谱项，每个Λ值有一个谱项．分子谱项的宇称则和原子谱项的宇称相同($P=+1$时为g，$P=-1$时为u)．$\Lambda=0$的分子谱项当$(-1)^L P=+1$时为Σ^+谱项，当$(-1)^L P=-1$时为Σ^-谱项。

例　　题

1．试求基态原子结合而成的H_2、N_2、O_2、Cl_2分子的各种可能谱项。

解　根据以上给出的规则，可得下列可能谱项：

H_2分子(两原子处于^2S态)：$^1\Sigma_g^+$，$^3\Sigma_u^+$；

N_2分子(两原子处于^4S态)：$^1\Sigma_g^+$，$^3\Sigma_u^+$，$^5\Sigma_g^+$，$^7\Sigma_u^+$；

Cl_2分子(两原子处于^2P态)：$2\,^1\Sigma_g^+$，$^1\Sigma_u^-$，$^1\Pi_g$，$^1\Pi_u$，$^1\Delta_g$，
$2\,^3\Sigma_u^+$，$^3\Sigma_g^-$，$^3\Pi_g$，$^3\Pi_u$，$^3\Lambda_u$；

O_2分子(两原子处于^3P态)：$2\,^1\Sigma_g^+$，$^1\Sigma_u^-$，$1\Pi_g$，$^1\Pi_u$，$^1\Delta_g$，$2\,^3\Sigma_u^+$，
$3\Sigma_g^-$，$^3\Pi_u$，$^3\Pi_g$，$^3\Lambda_u$，$2\,^5\Sigma_g^+$，$^5\Sigma_u^-$，$^5\Pi_g$，
$^5\Pi_u$，$^5\Lambda_g$．

谱项符号前的数字代表该类谱项的出现次数，如果这个数超过1的话．

2．同上题，但分子为HCl，CO。

解　不同原子结合时，态的宇称也很重要．按(31.6)式可知H，O，C原子的基态都是偶的，而Cl原子的基态是奇的(这些原子的电子组态见表3)．根据以上所给规则可得：

HCl分子(两原子处于^2S_g，^2P_u态)；$^{1,3}\Sigma^+$，$^{1,3}\Pi$

CO分子(两原子处于^3P_g，^3P_g态)：$2\,^{1,3,5}\Sigma^+$，$^{1,3,5}\Sigma^-$，$2\,^{1,3,5}\Pi$，$^{1,3,5}\Delta$

§81　原　子　价

原子相互结合成为分子的性质是用**原子价**概念描述的．每种原子具有一定的原子价，当原子结合时，它们的原子价必须相互匹配，亦即原子的每个价键必须有另一原子的一个价键和它相配．例

如甲烷分子CH_4中，四价碳原子的四个价键和四个单价氢原子的价键相匹配。在对原子价作出物理诠释时，我们从两个氢原子结合成H_2分子这一最简单的例子开始。

考虑两个处于基态(^2S)的氢原子。当它们接近时，最终系统可以处于$^1\Sigma_g^+$或$^3\Sigma_u^+$分子态中。单项对应于反对称的自旋波函数，三重项对应于对称的自旋波函数。反之，坐标波函数对$^1\Sigma$谱项是对称的，对$^3\Sigma$谱项则是反对称的。显然，H_2分子的基项只能是$^1\Sigma$谱项。实际上，反对称的波函数$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$($\mathbf{r}_1$和$\mathbf{r}_2$是两个电子的矢径)总是具有节点(因为$\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$时它等于零)，因此它不可能是该系统的最低态。

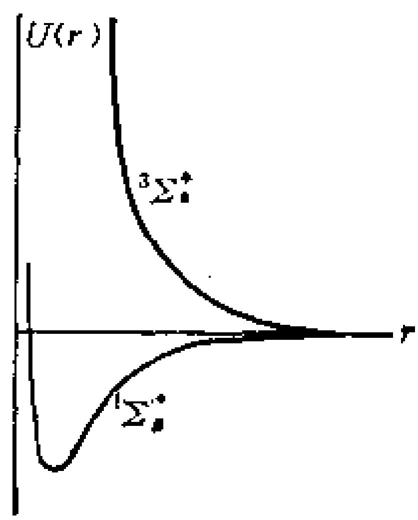


图 29

数值计算表明，$^1\Sigma$电子谱项确有一个很深的极小值，相当于形成一个稳定的H_2分子。在$^3\Sigma$态中，能量$U(r)$随着原子核间距的增大而递减，相当于这两个氢原子的相互排斥①(图 29)。

因此在基态中，氢分子的总自旋$S=0$。我们发现，差不多所有由主族元素组成的化学性质稳定的化合物的分子都具有这种性质。在无机分子中，例外的有双原子分子O_2(基态为$^3\Sigma$)和NO(基态为$^2\Pi$)以及三原子分子NO_2, ClO_2(总自旋$S=\frac{1}{2}$)。过渡族元素具有特殊的性质，我们将在讨论了主族元素的原子价性质以后再去讨论它。

---

① 我们在这里不讨论原子间的范德瓦耳斯引力(见§89)。这个力的存在使得$^1\Sigma$谱项的$U(r)$曲线(在远距处)具有一个极小值。但是这个极小值与$^1\Sigma$曲线的极小值相比是很浅的，在图 29 所示的尺寸中这个极小值无法表出。

原子相互结合的性质因而和它们的自旋有关(W. Heitler, H. London, 1927). 进行结合时，原子的自旋相互抵消. 我们最好用一个整数，即原子自旋的两倍，作为原子结合能力的定量标志. 这个整数就等于该原子的化学价. 在此我们必须记住，同一原子可以具有不同的原子价，要看它处于哪个态中.

让我们用这个观点看一下周期表中的主族元素. 第一族元素(表 3 的第一列，硷金属族)的正常态中自旋为 $S=\frac{1}{2}$，因而它们的原子价等于 1. 只有把满壳层中的电子激发出来以后才能得到自旋值较高的激发态. 但这种激发态高到这样的地步，以致激发原子无法组成稳定的分子. ①

第二族元素(表 3 第二列，硷土金属族)的原子在正常态具有 $S=0$ 的自旋. 因而这些原子处于正常态时不能组成化合物. 但有一个激发态比较接近于基态，它的组态不是 s^2 而是未满壳层中的 sp 组态，具有总自旋 $S=1$. 处于这种态中的原子是 2 价的，这是第二族元素的主原子价.

第三族元素的正常态具有电子组态 s^2p 并且自旋 $S=\frac{1}{2}$. 但把封闭 s 壳层中的一个电子激发以后，可以得到一个激发态，它具有组态 sp^2 并具有自旋 $S=3/2$，这个态接近于正常态. 因此这一族元素可以有 3 价和 1 价. 此族的前两个元素(硼、铝)只表现为 3 价元素. 随着原子序的增大，原子价为 1 的趋势就逐渐显示出来，铊元素表现为 3 价和 1 价的机会相等(例如在化合物 TlCl 和 $TlCl_3$ 中). 这是因为对前几个元素讲来，三价化合物中的结合能大于单价化合物中的结合能，它们之间的差值超过了该原子的激发能量.

① 关于 Cu, Ag, Au 元素，见本节末.

第四族元素中，基态具有组态 s^2p^2，自旋等于1，它的邻近激发态具有组态sp^3和自旋等于2. 这些态相当于2价和4价. 它和第三族一样，前两个元素(碳，硅)主要表现为高原子价(例如CO等为例外)，随着原子序的增大而显示出低价趋势.

第五族元素的原子中，基态具有组态s^2p^3，自旋为$S=3/2$，所以相应的原子价等于3. 只有把其中的一个电子激发到主量子数更高的壳层中才能得到自旋更高的激发态. 这些态中最邻近的态具有组态 s^2p^2s' 并且自旋$S=5/2$(我们习惯地用 s' 代表电子的一个 s 态，它的主量子数要比前一个 s 态大一). 这个态的激发能量虽然比较高，但是这样的激发原子仍能组成稳定的化合物. 因此第五族元素表现为3价和5价(例如氮在NH_3中为3价在HNO_3中为5价).

第六族的元素中，基态(组态为 s^2p^4)的自旋等于1，因而原子是2价的. 激发一个 p 电子后得到自旋为2的 s^2p^3s' 态，再激发一个 s 电子后得到自旋为3的 $sp^3s'p'$ 态. 处于这两种激发态中的原子都能组成稳定分子，因而表现出4价和6价. 第六族中的第一个元素(氧)只表现为2价，后面的一些元素把高原子价也表现出来(例如硫在H_2S, SO_2, SO_3中分别为2, 4, 6价).

第七族(卤素族)中，基态$\left(\text{组态 } s^2p^5\text{, 自旋 } S=\frac{1}{2}\right)$原子是单价的. 但是以下的激发态可以形成稳定化合物，这些激发态的组态分别为s^2p^4s', $s^2p^3s'p'$, $sp^3s'p'^2$，自旋分别为3/2, 5/2, 7/2，因此原子价为3, 5, 7. 此族的第一个元素(氟)总是单价的，但是以后的元素还表现出高原子价(例如氯在HCl, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$中分别为1, 3, 5, 7价).

最后是惰性气体族元素的原子，其基态是完全封闭的壳层(因而自旋$S=0$)，它们的激发能量非常高. 因此原子价等于零，这些

元素在化学上是惰性的①.

以上所作的论述需要给予如下总的说明. 当我们讲到分子中的一个原子具有某一激发态的原子价时, 并不意味着把这个原子拉到远距离处以后一定能得到一个激发原子. 它只是意味着这个分子中的电荷密度分布在该原子的原子核附近接近于一个孤立激发原子的电荷密度分布. 但当原子核之间的距离增大时, 这种电荷密度分布很有可能趋于非激发原子的情形.

当原子结合成为分子时, 原子中的封闭电子壳层改变得很少. 可是未满壳层中的电子密度分布可能会有很大的改变. 在表现得最明显的**异极键**情形下, 所有的价电子都从原来的原子跑到了另一个原子, 以致我们可以把这个分子说成是由电荷(以 e 为单位)等于其原子价的离子所组成. 第一族的元素是正电性的: 它们在异极化合物中失去电子而构成正的离子. 当我们转向随后的几族时, 元素的正电性逐渐不明显并转变为负电性, 并在第七族元素中达到最高程度. 关于异极性问题, 我们需要和分子中的激发原子一样作出同样的说明. 如果一个分子是异极性的, 它并不意味着原子拉开后一定能得到两个离子. 例如, 对 CsF 分子我们的确可以得到 Cs^+和F^-离子. 但对 NaF 分子所得的却是 Na 和 F 的中性原子(因为氟的电子亲和势大于铯的电离势而小于钠的电离势).

相反的极端情形是**同极键**, 同极分子中的各个原子平均说来

① 其中某些元素仍能与氟和氧结合成稳定化合物. 它们的原子价可能与封闭壳层的最外层中的电子跃迁到能量较近的未满 f 态或 d 态中有关.

还可以提及惰性气体原子与该元素的激发原子相互作用时所产生的相吸效应. 这种效应来自处于不同状态的相同原子靠拢时可能态数的加倍(见 § 80). 在这里, 激发态在两个原子之间的交替跃迁作用代替了产生通常原子价的交换作用. He_2 分子就是这种分子的一个例子. 由两个相同原子所组成的电离分子中也出现这种类型的化学键(例如 H_2^+).

保持为中性. 同极分子不同于异极分子,它并没有显著的偶极矩. 异极型和同极型的区别完全是定性的, 任何中间类型都有可能出现。

现在来讲过渡族元素. 钯族和铂族在价的性质方面与主族元素极为相似. 唯一不同的是,由于原子内的 d 电子处于较深的位置, 它们和分子中的其它原子的作用很弱. 结果使这些元素的化合物中常常出现"不饱和"的化合物, 它们的分子具有不等于零的自旋(实际上都不超过 1/2). 每一种元素都可以呈现出好几种原子价,这些原子价之间的差值可以等于 1, 不像主族元素那样只能相差2(主族元素的原子价改变是由于电子的激发, 这些激发电子的自旋原来是成对抵消的, 因此激发以后有一对电子的自旋同时获得释放).

稀土族元素是以存在未满 f 电子壳层为特征的. 这些 f 电子处于比 d 电子更深的位置, 因而它们并不参与原子价. 所以稀土族元素的原子价只由未满壳层中的 s 和 p 电子所决定①. 但是必须注意,当原子受激以后 f 电子有可能转入 s 和 p 态,使原子价增加1. 因此稀土族元素所表现的原子价其差值也等于 1 (实际上它们都是三价和四价的).

锕族元素占有特殊的地位. 锕和钍不含 f 电子, 参与它们原子价的是 d 电子, 因此它们的化学性质不像稀土元素而像钯族和铂族元素. 至于铀,虽在基态中有 f 电子, 但在化合物中也没有 f 电子. 最后, Np, Pu, Am, Cm 原子的化合物中虽有 f 电子, 但是参与原子价的电子仍为 s 和 d 电子. 在这种意义下, 它们都是类铀的. "未配对"的 s 和 d 电子的最大数目分别等于 1 和 5, 所以

---

① 某些稀土族原子的未满壳层中存在着 d 电子,这种电子并不重要, 因为这些原子参与化合物时实际上总是处于没有 d 电子的激发态.

钢族元素的最高原子价等于 6，而稀土族元素的最高原子价（有 s 和 p 电子参与的原子价）等于 $1+3=4$.

铁族元素，就它们的原子价性质来说，介于稀土元素与钯族铂族元素之间. 这些原子中的 d 电子处于比较深的位置，在许多化合物中它们对原子价键没有贡献. 因此在这样的化合物中，铁族元素类似于稀土元素. 在这一类化合物中，有离子型的化合物（例如 $FeCl_2$, $FeCl_3$），其中的金属原子是一个阳离子. 和稀土元素一样，这些化合物中的铁族元素可以有好几种原子价.

铁族元素的另一类化合物称为**络合物**. 这类化合物的特点是分子中的过渡族元素不是一个简单的离子而是一个复合离子中的一部分（例如 $KMnO_4$ 中的 MnO_4^- 离子，$K_4Fe(CN)_6$ 中的 $Fe(CN)_6^{----}$ 离子）. 这类复合离子中的原子要比简单离子型化合物中的原子挨得更近，在原子中 d 电子也参与了价键. 因此络合物中的铁族元素类似于钯族和铂族.

最后必须提一下铜，银，金等元素，它们在 §73 中放在主族元素内，但在某些化合物中它们类似于过渡族元素. 这些元素中，由于 d 壳层的电子可以跃迁到能量相近的 p 壳层（例如铜中的 $3d$ 电子跃迁到 $4p$），原子价可以超过 1. 在这样的化合物中，原子具有未满 d 壳层因而类似于过渡族：铜类似于铁族元素，银和金类似于钯族和铂族.

例　　题

基态氢原子和 H^+ 离子结合成电离分子 H_2^+，试求核距 R 远大于玻尔半径时 H_2^+ 的电子谱项（Л. Д. Ландау. 1961; C. Herring 1961）①.

---

① 关于 H_2 分子的相应问题，见 L. P. Gor'kov 和 L. P. Pitaevskii, soviet physics Doklady 8 788, 1964. C. Herring 和 M. Flicker, Physical Review 134, A362, 1964（第二篇文章改正了第一篇的计算错误）.

解 本题形式上类似于§50题3：在这里对原子核联线具有轴对称性的两个三维势阱(围绕两个核)代替了两个一维势阱. $E_0=-\frac{1}{2}$能级[①]（氢原子的基态能级)分裂成为 $U_g(R)$ 和 $U_u(R)$ 两个能级 ($^2\Sigma_g^+$ 谱项和 $^2\Sigma_u^+$ 谱项)，相应的电子波函数为

$$\psi_{g,u}(x,y,z)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x,y,z)\pm\psi_0(-x,y,z)].$$

它们对称和反对称于平分原子核联线的 $x=0$ 平面（两核在 x 轴上的 $x=\pm\frac{1}{2}R$ 点). 其中的 $\psi_0(x,y,z)$ 是一个势阱中的电子波函数. 与§50题3的做法完全类似，可得

$$U_{g,u}(R)-E_0=\mp\iint\psi_0\frac{\partial\psi_0}{\partial x}dydz. \tag{1}$$

式中的积分是对 $x=0$ 平面进行的[②].

取 ψ_0 函数$\left(\text{设绕核 1 运动, 该核在 } x=\frac{1}{2}R\text{ 处}\right)$的形式为

$$\psi_0=\frac{a}{\sqrt{\pi}}e^{-r_1}, \tag{2}$$

其中的 a 是一个缓变函数 (对氢原子, $a=1$). ψ_0 函数必须满足下列薛定谔方程

$$\frac{1}{2}\Delta\psi+\left(-\frac{1}{2}-\frac{1}{R}+\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\psi=0, \tag{3}$$

r_1 和 r_2 是电子离核1和核2的距离. 这个方程中的电子总能量等于

$$E_0-\frac{1}{R},$$

因为 E_0 本身含有原子核的库仑排斥能 $1/R$.

由于 ψ_0 函数离开 x 轴时很快衰减，只有远小于 R 的 y 和 z 区域对积分式(1)才是重要的. 当 $y,z\ll R$ 时，把(2)代入(3)得

$$\frac{\partial a}{\partial x}+\frac{a}{\frac{1}{2}R+x}-\frac{a}{R}=0.$$

---

① 本题采用原子单位.

② 注意所求的效应取决于这样的距离范围，在此范围内电子以同样方式和两核作用.

式中略去了缓变函数 a 的二阶导数并已令 $r_2\approx\frac{1}{2}R+x$. 上式中 $x\to\frac{1}{2}R$ (即在核 1 邻区)时等于 1 的解为

$$a=\frac{2R}{R+2x}\exp\left(\frac{x}{R}-\frac{1}{2}\right).$$

(1)式现在给出

$$U_{g,u}-E_0=\mp\frac{4}{\pi e}\int_{R/2}^{\infty}e^{-2r_1}2\pi r_1dr_1=\mp 2Re^{-R-1}.$$

分裂量为①

$$U_g-U_u=-4Re^{-R-1}. \tag{4}$$

在足够远的距离处，这个表示式指数式地衰减到小于H原子与 H^+ 离子偶极矩相互作用的二级近似效应. 由于基态氢原子的极化率等于9/2 [见(77.9)]，而 H^+ 离子的场为 $\mathscr{E}=1/R^2$，相应的相互作用能等于 $-9/4R^4$，计及此式后得

$$U_{g,u}(R)-E_0=\mp\frac{2}{e}Re^{-R}-\frac{9}{4R^4}. \tag{5}$$

仅当 $R=10.8$ 时第二项才能与第一项相比较. 尚可指出，U_u 谱项在 $R=12.6$ 处具有一个极小值，它等于 -5.8×10^{-5}原子单位(-1.6×10^{-3}eV)②.

§82 双原子分子单重谱项的振动和转动结构

正如本章初所指出的，核质量与电子质量的巨大差别，使我们有可能把确定分子能级的问题分成两个部分. 我们先求原子核为静止时的多电子系统的能级，作为核距的函数(电子谱项). 然后可以考虑对一个给定电子态而言的核运动，这相当于把核看作是按 $U_n(r)$ 规律相互作用着的一组粒子，U_n 是相应的电子谱项. 分子的运动是由整体平动以及原子核绕质心的运动合成的. 我们对整

---

① 按前引文献，H_2 分子的相应结果为 $U_g-U_u=-1.64R^{5/2}e^{-2R}$.

② 这个极小值来自范德瓦耳斯力，它和稳定离子 H_2^+ 的基态谱项 $U_g(R)$ 的极小值相比是极浅的：后一个极小值为 -0.6 原子单位(-16.3eV)，位于 $R=2.0$ 处.

体平动当然不感兴趣，可把质心看作是固定的。

为讨论方便计，我们首先考虑分子总自旋S为零的电子谱项(单项). 按$U(r)$规律作用着的两体(两个核)相对运动问题可以化成质量为M(两粒子的折合质量)的一个单粒子在一辏力场$U(r)$中的运动. $U(r)$就是所考虑电子谱项的能量. 辏力场$U(r)$中的运动问题又可以化成势场中的一维运动问题，该势场的有效能量等于$U(r)$与离心能之和.

我们令$\mathbf{K}$为分子的总角动量，它由电子的轨道角动量$\mathbf{L}$和原子核的转动角动量相加而成. 于是原子核的离心能算符可写成

$$B(r)(\hat{\mathbf{K}}-\hat{\mathbf{L}})^2.$$

我们引用了双原子分子理论中习用的记号：

$$B(r)=\hbar^2/2Mr^2, \tag{82.1}$$

这个算符对电子态(r为给定)平均以后，所得的离心能是r的函数，它出现于有效势能$U_K(r)$的表式中：

$$U_K(r)=U(r)+B(r)\overline{(\mathbf{K}-\mathbf{L})^2}, \tag{82.2}$$

式中的横线代表上述平均.

我们来算出对某个态的平均值，该态中分子的总角动量平方具有定值$\mathbf{K}^2=K(K+1)$(式中K为整数)，同时电子角动量沿分子轴(z轴)的分量具有定值$L_z=\Lambda$. 展开(82.2)式的括号，我们有

$$U_K(r)=U(r)+B(r)K(K+1)-2B(r)\overline{\mathbf{L}}\cdot\mathbf{K}+B(r)\overline{\mathbf{L}^2}, \tag{82.3}$$

最后一项不含量子数K而只与电子态有关，它可以合并到能量$U(r)$中去. 我们来证明这一点对其前一项也是成立的.

§27末表明，如果角动量沿某轴的分量具有定值，则角动量矢量的平均值也沿该轴. 如令$\mathbf{n}$为沿z轴的单位矢量，则有$\overline{\mathbf{L}}=\Lambda\mathbf{n}$. 经典力学中，双粒子(例如原子核)系统的转动角动量为$\mathbf{r}\times\mathbf{p}$，其

中 $\mathbf{r}=r\mathbf{n}$ 是双粒子之间的径矢，$\mathbf{p}$ 是相对运动的动量．这个角动量垂直于 $\mathbf{n}$．量子力学中，这一点对原子核的转动角动量算符同样成立：

$(\hat{\mathbf{K}}-\hat{\mathbf{L}})\cdot\mathbf{n}=0$，或$\hat{\mathbf{K}}\cdot\mathbf{n}=\hat{\mathbf{L}}\cdot\mathbf{n}$．这两个算符相等，它们的本征值当然也相等，又由于 $\mathbf{n}\cdot\mathbf{L}=L_z=\Lambda$，我们有

$$\mathbf{K}\cdot\mathbf{n}=\Lambda, \tag{82.4}$$

因此(82.3)式的最后第二项为$\overline{\mathbf{L}\cdot\mathbf{K}}=\mathbf{n}\cdot\mathbf{K}\Lambda=\Lambda^2$，它与$K$无关．重新定义$U(r)$函数，可把有效势能最后写成

$$U_K(r)=U(r)+B(r)K(K+1). \tag{82.5}$$

由公式 $K_z=\Lambda$ 可知，给定Λ值后，量子数K的取值只能是

$$K\geqslant\Lambda. \tag{82.6}$$

求解具有(82.5)式势能的一维薛定谔方程，可得一组能级．我们把这些能级（具有同一 K 值的能级）按能量的递增次序加以编号，编号数为 $v=0,1,2,\cdots$；$v=0$ 对应于最低能级．由此可见，核运动使每个电子谱项分裂成为一组能级，用K和 v 两个量子数加以标志．

这些能级(对一个给定的电子谱项)的总数可以是有限的或无限的．如果电子态是这样的，即当 $r\to\infty$ 时该分子变成两个孤立的中性原子，那么势能$U(r)$［因而还有$U_K(r)$］在 $r\to\infty$ 时要比 $1/r$ 趋于零更快地趋于某一极限常数值$U(\infty)$(两个孤立原子能量之和，见§89)．在这样的场中，能级数是有限的(见§18)，尽管在实际分子中这个能级数是一个很大的数值．这些能级是这样分布的，即对任一给定的K值而言，能级数具有一定的数值(它们的 v 值不同)，当K增大时具有同一K值的能级数减少，直到某一 K 值根本不存在能级为止．

另一方面，如果 $r\to\infty$ 时分子分解成两个离子，则在远距离处，$U(r)-U(\infty)$变成按库仑定律（$\sim1/r$）吸引的离子吸引能．

在这样的场中有无穷多个能级，愈来愈密地挤向极限值$U(\infty)$. 可以指出，对大多数基态分子讲来都属于前一种情形，只有相当少数的分子当原子核离远后变成一对离子.

我们不能完整地算出能级依赖于量子数的一般表式. 这样的计算只有对离基态不太远的那些低激发态才是可能的①. 这些能级所对应的K和v量子数都很小. 实际上，分子光谱研究中经常考虑的也就是这些能级，因此我们对它们特别感到兴趣.

低激发态中的核运动可以看成平衡位置附近的小振动. 据此我们可以把$U(r)$展成$\xi=r-r_e$的幂级数，r_e等于$U(r)$取极小值时的r值. 由于$U'(r_e)=0$，展到二次项为止时我们有

$$U(r)=U_e+\frac{1}{2}M\omega_e^2\xi^2,$$

其中$U_e=U(r_e)$，ω_e是振动频率.

(82.5)式右边第二项(离心能)中只要令$r=r_e$就足够了，因为该项中已经含有小量$K(K+1)$，因而有

$$U_K(r)=U_e+B_eK(K+1)+\frac{1}{2}M\omega_e^2\xi^2, \qquad (82.7)$$

其中的$B_e=\hbar^2/2Mr_e^2=\hbar^2/2I$称为**转动常数**($I=Mr_e^2$是该分子的转动惯量).

(82.7)式的前两项都是常数，第三项相当于一维谐振子. 因此我们可以立刻写出所求的能级:

$$E=U_e+B_eK(K+1)+\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right). \qquad (82.8)$$

可见在上述近似下，能级由三个独立部分所组成:

$$E=E_{el}+E_r+E_v, \qquad (82.9)$$

第一项$E_{el}=U_e$是电子能量(包括相距为$r=r_e$的原子核库仑能)，

---

① 我们总是指属于同一电子谱项的那些能级.

第二项为

$$E_r = B_e K(K+1), \tag{82.10}$$

这是分子转动①的转动能. 第三项为

$$E_v = \hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right), \tag{82.11}$$

它是分子内原子核的振动能. 根据定义, v 是具有给定K值的那些能级按能量递增次序加以编号的编号数,称为**振动量子数**.

对一个形状给定的势能曲线$U(r)$, 频率 ω_e 和$\sqrt{M}$成反比. 因此振动能级间距 ΔE_v 和 $1/\sqrt{M}$成正比. 转动能级间距 ΔE_r 的分母中含有转动惯量 I, 因此和 $1/M$ 成正比. 电子能级及其间距 ΔE_e 和 M 无关. 由于 m/M(m 为电子质量)在双原子分子理论中是一个小参量,我们有

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r, \tag{82.12}$$

上式给出颇不寻常的分子能级分布. 核振动把电子谱项分裂成为一组相靠较近的能级. 这些能级又由于分子的转动而显示出精细分裂②.

下一级近似中,能量不再能分成振动和转动两个独立部分;出现了同时含有K和 v 的转动-振动项. 计算逐级近似后,所得的E

---

① 描述双原子分子(无自旋)转动的波函数基本上和一个对称陀螺(§103)相同. 与陀螺不同之处是, 分子的转动只需用定义分子轴线方向的两个角度($\alpha\equiv\phi$, $\beta\equiv\theta$)来描写, 转动波函数与(103.8)式不同之处在于量子数的记号并且少了一个$e^{ik\gamma}/\sqrt{2\pi}$因子. 按(82.4)式, Λ是总角动量$\mathbf{K}$沿分子轴(§103中的ζ轴)的分量, 我们必须用 K、M 和 Λ(这里 $M=K_z$)代替 J, M 和 k. 因此

$$\psi_{rot}(\phi,\theta) = i^K\sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}}D^{(K)}_{\Lambda M}(\phi,\theta,0).$$

② 作为例子,下面给出几个分子的 U_e, $\hbar\omega_e$ 和 B_e 值(以电子伏为单位)

	H_2	N_2	O_2
$-U_e$	4.7	7.5	5.2
$\hbar\omega_e$	0.54	0.29	0.20
$10^3\times B_e$	7.6	0.25	0.18

是量子数K和v的一个幂级数展式.

我们将在这里计算(82.8)式的下一级近似. 为此, 我们必须把$U(r)$展开至ξ的四次幂为止(参考§38中的非谐振子问题). 同样地, 离心能也要展至ξ^2项. 这样得到

$$U_K(r)=U_e+\frac{1}{2}M\omega_e^2\xi^2+\frac{\hbar^2}{2Mr_e^2}K(K+1)$$

$$-a\xi^3+b\xi^4-\frac{\hbar^2}{Mr_e^3}K(K+1)\xi$$

$$+\frac{3\hbar^2}{2Mr_e^4}K(K+1)\xi^2. \tag{82.13}$$

现在把(82.13)中的最后四项当作微扰算符, 来计算对(82.8)的本征值的改正. 对于ξ^2和ξ^4项应用微扰论的一级近似就够了, 但对ξ和ξ^3项一定要计算二级近似, 因为ξ和ξ^3的对角矩阵元都等于零. 所有要计算的矩阵元都已在§23和§38题3中导出. 所得的结果通常表成下列形式:

$$E=E_{el}+\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)-x_e\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+B_vK(K+1)$$

$$-D_eK^2(K+1)^2, \tag{82.14}$$

其中的

$$B_v=B_e-\alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)\equiv B_0-\alpha_e v. \tag{82.15}$$

x_e, B_e, α_e, D_e等常数与(82.13)式中的常数有以下关系:

$$B_e=\frac{\hbar^2}{2I},\quad D_e=\frac{4B_e^3}{\hbar^2\omega_e^2},$$

$$\alpha_e=\frac{6B_e^2}{\hbar\omega_e}\left(\frac{a\hbar}{M\omega_e^2}\sqrt{\frac{2}{MB_e}}-1\right),$$

$$x_e=\frac{3}{2\hbar\omega_e}\left(\frac{\hbar}{M\omega_e}\right)^2\left[\frac{5}{2}\frac{a^2}{M\omega_e^2}-b\right]. \tag{82.16}$$

和v, K无关之项已归在E_{el}内.

例　题

把双原子分子中的电子运动和核运动分离开来，试确定这种近似的准确程度.

解　分子总哈密顿量可写成 $\hat{H}=\hat{T}_r+\hat{H}_{el}$，其中 $\hat{T}_r=\hat{\mathbf{p}}^2/2M$ 是原子核相对运动的动能算符（$\hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\partial/\partial\mathbf{r}$；$\mathbf{r}$ 是联结原子核的径矢；M是折合质量）. 哈密顿量 $\hat{H}_{el}$ 中包括电子的动能算符、电子之间以及电子与原子核之间的库仑势能和原子核的库仑能①. 设薛定谔方程

$$\hat{H}\psi=(\hat{T}_r+\hat{H}_{el})\psi=E\psi \tag{1}$$

之解的形式为

$$\psi={\sum_m}'\chi_m(\mathbf{r})\varphi_m(q,\mathbf{r}) \tag{2}$$

其中的函数组 $\varphi_m(q,r)$ 是下列方程的正交归一化解：

$$\hat{H}_{el}\varphi_m(q,r)=U_m(r)\varphi_m(q,r). \tag{3}$$

q 代表电子坐标组；$U_m(r)$ 是哈密顿量 $\hat{H}_{el}$ 的本征值，它依赖于参量 r. 把(2)代入(1)，乘以 $\varphi_n^*(q,r)$ 并对 q 积分，得

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M}+V''_{nn}+U_n(r)-E\right]\chi_n(\mathbf{r})=-{\sum_m}'(\hat{V}'_{nm}+V''_{nm})\chi_m(\mathbf{r}), \tag{4}$$

其中

$$\hat{V}'_{nm}=\frac{1}{M}\mathbf{p}_{nm}\cdot\hat{\mathbf{p}},\quad V''_{nm}=\frac{1}{2M}(\mathbf{p}^2)_{nm}.$$

而 $\mathbf{p}_{nm}=\int\varphi_n^*\hat{\mathbf{p}}\varphi_m dq$，$(\mathbf{p})_n{}^2{}_m$ 是对电子波函数而言的矩阵元，对角元 $\mathbf{p}_{nn}$ 由于对称性而等于零.

电子波函数 φ_n 只是在原子尺度内有变化显著，它们对 $\mathbf{r}$ 的微商不会引进大的 M/m 参量（m为电子质量）. 因而 V''_{nn} 与 $U_n(r)$ 相比小 m/M 倍，可以略去. 如果把(4)式右边看作一个小的微扰，则零级近似波函数 $\chi_n(\mathbf{r})$ 为下式之解：

---

① 哈密顿量$\hat{H}$取的是分子质心为静止的坐标系（$\mathbf{P}_n+\mathbf{P}_e=0$，$\mathbf{P}_n$ 是两个核的总动量，$\mathbf{P}_e$ 是电子总动量）. 其中没有包含质心动能$\hat{\mathbf{P}}_n^2/2(M_1+M_2)=\hat{\mathbf{P}}_e^2/2(M_1+M_2)$. 与电子动能相比，这一项确实很小，比例为 m/M.

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M}+U_n(r)\right]\chi_{n\nu}=E_{n\nu}\chi_{n\nu}. \tag{5}$$

上式描述$U_n(\mathbf{r})$场中的核运动(v是这种运动的量子数)．微扰论的适用条件是

$$|\langle n\nu'|\hat{V}'_{nm}+V''_{nm}|m\nu\rangle|\ll|E_{n\nu'}-E_{m\nu}|.$$

不等式的右边是不同电子谱项的能量差，此量对小的m/M参量而言为零级．式左边含有核波函数的矩阵元．V''_{nm}中含有m/M因子，它确是很小．在$\hat{V}'_{nm}$的矩阵元中，算符$\hat{\mathbf{p}}$作用于$\chi_{m\nu}$函数，使它乘上了一个核动量的数量级的量．如果原子核作小振动，其动量$\sim\sqrt{M\hbar\omega_e}$；由于频率$\omega_e$和$\sqrt{M}$成反比，矩阵元$\langle n\nu'|\hat{V}'_{nm}|m\nu\rangle$为$(m/M)^{3/4}$数量级．

§83 多重谱项·情形 a

现在来研究自旋S不等于零的分子能级的分类问题．在零级近似中，当相对论效应完全略去以后，分子和任意多粒子系统一样，它的能量与自旋的方向无关(此自旋是“自由”的)，结果使能级具有$(2S+1)$重简并．但当考虑了相对论效应以后，能级就会分裂，从而使能量成为自旋沿分子轴方向的投影值的函数．我们将把分子中的相对论作用称为**自旋-轴作用**．它的主要部分(和原子的情形一样)就是自旋和电子轨道运动间的相互作用①．

分子能级的性质及其分类，明显地依赖于自旋轨道作用和分子转动两者的相对重要性．后者所起的作用可以拿两个相邻转动能级的间距作标志．与此相应，我们来考虑两种极端情形．一种情形是自旋-轴作用的能量大于转动能级之间的能量差，另一种情形则相反．第一种情形通常称为**情形 a**(或a型耦合)，第二种情形称为**情形 b**．(F. Hund, 1933)．

---

① 除了自旋-轨道作用和自旋-自旋作用以外，还有分子转动与电子自旋及轨道运动间的相互作用．但是这一部分的作用很小，可能只对自旋$S=\frac{1}{2}$的谱项有意义(见§84)．

情形 a 最为常见. Σ谱项是一个例外，其中主要属于情形 b，因为自旋-轴作用效应对这种谱项讲来是很小的（见后）[①]. 对于其它的谱项讲来，情形 b 有时在极轻的分子中找到，因为这种情形下的自旋-轴作用比较弱，而转动能级的间距比较大(转动惯量比较小).

介于 a 和 b 之间的中间情形当然也是可能的. 还必须注意到，同一个电子态当转动量子数改变时可以从情形 a 连续地变到情形 b. 原因在于，相邻转动能级之间的间距是随着转动量子数的增大而增大的，因此即使在较低转动能级时属于情形 a，但当转动量子数增大后，转动能级间距就有可能大于自旋-轴作用的耦合能量(情形b).

情形 a 的能级分类原则上与自旋为零的谱项分类没有多大的区别. 我们首先考虑原子核静止时亦即完全略去转动时的电子谱项. 除了电子轨道角动量的投影值Λ以外，现在还必须考虑总自旋沿分子轴的投影值，我们用Σ代表这个投影量[②]，它的取值为S，$S-1$，$\cdots-S$. 当自旋和轨道角动量在分子轴上的投影方向一致时，我们令Σ取正值（注意Λ代表轨道自动量投影值的绝对值）. Λ和Σ相加起来给出沿分子轴的电子总角动量:

$$\Omega=\Lambda+\Sigma; \tag{83.1}$$

它的取值为$\Lambda+S$, $\Lambda+S-1$, $\cdots$, $\Lambda-S$. 由此可见，轨道角动量为Λ的一个电子谱项分裂成为 $2S+1$ 个具有不同Ω值的谱项；和原子谱项的情形一样，我们把这种分裂称为该电子能级的**精细结构或多重分裂**. 通常把Ω值标在谱项符号的右下角；例如$\Lambda=1$,

---

① 一个特殊情形是 O_2 分子的电子基项（$^3\Sigma$ 谱项）. 它的耦合情况介于 a 型和 b 型之间(见 §84 题 3).

② 不要和 $\Lambda=0$ 的谱项符号混淆起来!

$S=\dfrac{1}{2}$时我们得到 $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ 两个谱项.

考虑了原子核的运动以后，每一个这样的谱项中会出现振动和转动结构. 各种转动能级是用分子总角动量量子数 J 的数值来标志的，这个总角动量包括了电子的自旋和轨道角动量以及原子核的转动角动量①. J 可以取从 $|\Omega|$ 值开始的各种整数值:

$$J\geqslant|\Omega|, \tag{83.2}$$

显然这是(82.6)式的推广.

现在来推导情形 a 中分子能级的定量公式. 先考虑电子谱项的精细结构. 我们在 § 72 中讨论原子谱项的精细结构时应用了(72.4)式，该式表明自旋-轨道作用的平均值与原子总自旋沿轨道角动量矢量方向的投影值成正比. 与此完全类似，双原子分子中的自旋-轴作用（对原子核间距给定为 r 时的电子态取平均）和分子总自旋在分子轴上的投影值 Σ 成正比，因此可把所分裂的电子谱项写成下列形式:

$$U(r)+A(r)\Sigma,$$

式中的 $U(r)$ 是原谱项（未分裂前的谱项）的能量，$A(r)$ 是 r 的某一函数，这个函数与原谱项有关(特别是和 Λ 值有关)但和 Σ 无关. 由于人们通常采用量子数 Ω 而不用 Σ，为方便计，我们可把 $A\Sigma$ 改成 $A\Omega$; 所差的 $A\Lambda$ 可以包括在 $U(r)$ 内. 因此对于一个电子谱项，我们有以下的表式

$$U(r)+A(r)\Omega. \tag{83.3}$$

注意分裂谱项的各个分量是彼此等距的: 相邻分量(Ω 值相差为 1)的间距与 Ω 无关并等于 $A(r)$.

根据一般考虑很易证明 Σ 谱项的 A 值等于零. 为此我们来进

① 符号 K 仍保留为不考虑自旋时的分子总角动量. 情形 a 中量子数 K 并不存在，因为角动量K即使近似地讲来也不能守恒.

行时间反号操作．此时的能量值一定保持不变，可是分子态中沿分子轴的自旋和轨道角动量都要反向．能量 $A(r)\Sigma$ 中的 Σ 就要变号，如果能量保持不变，则 $A(r)$ 必须变号．如果 $\Lambda\neq0$，我们对 $A(r)$ 的数值不能作出任何结论，因为 $A(r)$ 依赖于轨道角动量，而轨道角动量本身也要变一符号．但当 $\Lambda=0$ 时，我们可以肯定 $A(r)$ 此时是不变的，因此它只能等于零．由此可见，对 Σ 谱项讲来，一级近似中的自旋-轴作用并不产生能级分裂；只有考虑了二级近似中的自旋-轴作用或者是一级近似中的自旋-自旋作用以后，能级才会分裂（与 Σ^2 成正比）但是比较小．这就是前面提到的 Σ 谱项往往属于情形 b 的根据．

当我们求出了多重分裂以后，分子的转动就可以当作微扰来处理，完全类似于 § 82 开始所作的推导．原子核的转动角动量可以从总角动量中减去电子的轨道角动量以及自旋以后得到，所以离心能算符现在呈下列形式：

$$B(r)(\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{L}}-\hat{\mathbf{S}})^2,$$

上式对电子态求平均后再加到(83.3)式中，即得欲求的有效势能 $U_J(r)$：

$$\begin{aligned}U_J(r)&=U(r)+A(r)\Omega+B(r)\overline{(\mathbf{J}-\mathbf{L}-\mathbf{S})^2}=\\&=U(r)+A(r)\Omega+B(r)[\mathbf{J}^2-2\mathbf{J}\cdot\overline{(\mathbf{L}+\mathbf{S})}\\&\qquad+\overline{\mathbf{L}^2}+2\overline{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}+\overline{\mathbf{S}^2}].\end{aligned}$$

$\mathbf{J}^2$ 的本征值是 $J(J+1)$．其次，根据和 § 82 中相同的论证，我们有：

$$\overline{\mathbf{L}}=\mathbf{n}\Lambda,\quad \overline{\mathbf{S}}=\mathbf{n}\Sigma, \tag{83.4}$$

还有 $(\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{L}}-\hat{\mathbf{S}})\cdot\mathbf{n}=0$，因此有本征值：

$$\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}=(\hat{\mathbf{L}}+\mathbf{S})\cdot\mathbf{n}=\Lambda+\Sigma=\Omega. \tag{83.5}$$

把以上诸值代入，我们得：

$$\begin{aligned}U_J(r)=U(r)+A(r)\Omega+B(r)[J(J+1)-2\Omega^2+\overline{\mathbf{L}^2}\\+2\overline{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}+\overline{\mathbf{S}^2}].\end{aligned}$$

对电子态平均时采用的是零级近似波函数①. 但在这种近似中自旋值是守恒的，从而 $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$. 这个波函数是自旋函数和坐标函数的乘积；因此角动量 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{S}$ 的平均是相互独立地进行的，我们可得

$$\overline{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}} = \Lambda \mathbf{n}\cdot\overline{\mathbf{S}} = \Lambda \Sigma.$$

最后，轨道角动量 $\mathbf{L}^2$ 的平均值与自旋无关，它是标志所给电子谱项(未分裂的谱项)的一个 r 的函数. 凡是 r 的函数但与 J、Σ 无关的项都可以包括在 $U(r)$ 中，凡是与 Σ (或者 Ω) 成正比的项都可以包括在表式 $A(r)\Omega$ 中. 因此可得下列有效势能表式

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J+1) - 2\Omega^2]. \tag{83.6}$$

利用 § 82 中从(82.5)式开始的那种方法，我们可以求出目前情形下的分子能级. 把 $U(r)$ 和 $A(r)$ 展为 ξ 的幂级数，对 $U(r)$ 只展到 ξ 的二次幂为止，但对上式中的第二项和第三项只保留零次幂，我们得到以下能级表式：

$$E = U_e + A_e\Omega + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e[J(J+1) - 2\Omega^2], \tag{83.7}$$

式中的 $A_e = A(r_e)$ 和 B_e 是标志所给(未分裂)谱项的一些常数. 继续展至高次幂以后，可得含有量子数的高次幂项的一个级数，我们就不在这里写出来了.

§ 84 多重谱项 · 情形 b

现在转向情形 b. 此时分子的转动效应超过了多重分裂. 因此我们必须首先考虑转动效应而略去自旋-轴作用，然后把后者作为微扰来处理.

---

① 这是既对分子转动效应又对自旋-轴作用而言的零级近似.

自旋为"自由"的分子中，守恒的不但有总角动量**J**，而且还有**K**(原子核角动量与电子轨道角动量之和)，**K** 和 **J** 的关系为：

$$\mathbf{J}=\mathbf{K}+\mathbf{S}, \tag{84.1}$$

量子数K区别具有自由自旋的一个转动分子中某一给定电子谱项的各个不同态. 在给定K值的态中，有效势能$U_K(r)$显然是和$S=0$情形时的(82.5)式一样的：

$$U_K(r)=U(r)+B(r)K(K+1), \tag{84.2}$$

式中K的取值为Λ, $\Lambda+1$, ….

考虑到自旋-轴作用以后，每一谱项一般分裂成为$2S+1$个谱项(或者是$2K+1$个谱项，如果$K<S$)，它们具有不同的总角动量J①. 根据角动量相加的一般法则，J的取值(当K给定后)是从$K+S$到$|K-S|$：

$$|K-S|\leqslant J\leqslant K+S. \tag{84.3}$$

计算分裂能量(用微扰论的一级近似)时，需要求出自旋-轴作用能量算符对零级近似态(相对于自旋-轴作用的零级近似态)的平均值. 在目前情形下，这意味着既对电子态又对分子转动态(r为给定)求平均. 我们知道，第一个平均的结果是一个$A(r)\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}}$形式的算符，它与自旋算符沿分子轴的投影$\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}}$成正比. 再把这个算符对分子转动求平均，并取自旋矢量的方向为任意，则有$\overline{\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}}}=\overline{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$. 平均值$\overline{\mathbf{n}}$是一个矢量，从对称性角度考虑应该和"矢量"$\hat{\mathbf{K}}$的方向一致，$\hat{\mathbf{K}}$是标志分子转动的唯一矢量. 因此可以写作

$$\overline{\mathbf{n}}=\text{常数}\times\hat{\mathbf{K}},$$

式中的常数很容易求出，只要以$\hat{\mathbf{K}}$乘等式的两边并注意本征值$\mathbf{n}\cdot\mathbf{K}=\Lambda$[见(82.4)式]及$\mathbf{K}^2=K(K+1)$，即有

① 情形b中，自旋沿分子轴的投影$\mathbf{n}\cdot\mathbf{S}$并不具有定值，所以不存在量子数$\Sigma$(或$\Omega$).

$$\overline{\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}}}=\frac{\Lambda}{K(K+1)}\hat{\mathbf{K}}\cdot\hat{\mathbf{S}}.$$

最后，根据一般公式(31.3)，乘积 $\mathbf{K}\cdot\mathbf{S}$ 的本征值等于：

$$\mathbf{K}\cdot\mathbf{S}=\frac{1}{2}[J(J+1)-K(K+1)-S(S+1)].\qquad(84.4)$$

结果，所求的自旋-轴作用能量平均值如下式所示：

$$A(r)\frac{\Lambda}{2K(K+1)}[J(J+1)-K(K+1)-S(S+1)]$$

$$=A(r)\frac{\Lambda}{2K(K+1)}(J-S)(J+S+1)-\frac{1}{2}A(r)\Lambda,$$

这个式子应该加到(84.2)式的能量公式中．其中的 $\frac{1}{2}A(r)\Lambda$ 项与 K 和 J 无关可以包括在 $U(r)$ 内，因此有效势能的表式最后为

$$U_K(r)=U(r)+B(r)K(K+1)+A(r)\Lambda\frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}.\qquad(84.5)$$

按通常方式展成 $\xi=r-r_0$ 的幂级数以后，即得情形 b 时的分子能级表式：

$$E=U_e+\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)+B_eK(K+1)+A_e\Lambda\frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}.\qquad(84.6)$$

正如上节所指出的，Σ 谱项的自旋-轴作用在一级近似下并不给出多重分裂，为了求出它的精细结构，我们有必要考虑自旋-自旋作用，它的算符是电子自旋的二次式．现在我们感兴趣的并不是这个算符本身，而是这个算符对该分子的电子态的平均结果，正如我们对自旋-轴作用算符所作的那样．显然，从对称性考虑可知，所求的平均算符应该和总自旋对分子轴的投影值的平方成正比，也就是说可以写成下列形式：

$$\alpha(r)(\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n})^2, \tag{84.7}$$

式中的$\alpha(v)$又是一个标志所给电子谱项的距离 r 的函数. 对称性的考虑中还允许存在一个与 $\mathbf{S}^2$ 成正比的项，但由于自旋的绝对值是一个常数，这一项无关紧要. 我们不打算在这里推导一个繁杂的普遍公式去说明(84.7)式的算符所产生的分裂，本节的题 1 中将推导出对Σ三重谱项的公式.

Σ双重谱项是一个特殊情形. 根据克喇末斯定理(§60)，在总自旋为$S=1/2$的多粒子系统中，双重简并是永远存在的，即使全部考虑了该系统中的内在相对论作用以后也是这样. 因此不管在任何近似中，即使同时考虑了自旋-轴作用和自旋-自旋作用以后，$^2\Sigma$谱项仍不分裂.

只有考虑了自旋与分子转动的相对论作用以后，才能得到谱项的分裂，这个效应是极小的. 这种作用的平均算符显然是 $\gamma\hat{\mathbf{K}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ 的形式，它的本征值由(84.4)式确定，该式中应令 $S=1/2$，$J=K\pm1/2$. 结果对$^2\Sigma$谱项得到下列公式

$$E=U_e+\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)+B_eK(K+1)\pm\frac{\gamma}{2}\left(K+\frac{1}{2}\right), \tag{84.8}$$

有一个常数$-\frac{1}{4}\gamma$已包括在U_e中.

例　　题

1. 求情形 b 中$^3\Sigma$谱项的多重分裂(H. A. Kramers, 1929).

解　所求的分裂由(84.7)式的算符确定，这个算符须对分子转动求平均. 我们把它写成 $\alpha_e n_i n_k \hat{S}_i \hat{S}_k$ 的形式，其中的 $\alpha_e=\alpha(r_e)$. 由于S是守恒矢量，我们只需对乘积 $n_i n_k$ 求平均. 根据§29 例题中所得的公式，我们有

$$\overline{n_i n_k}=-\frac{\hat{K}_i\hat{K}_k+\hat{K}_k\hat{K}_i}{(2K-1)(2K+3)}+\cdots\cdots,$$

其中未写出之项(与 δ_{ik} 成正比)所给出的能量与 J 无关，不会产生当前讨论的那种能级分裂. 分裂值从而由下列算符确定:

$$-\frac{\alpha_e}{(2K-1)(2K+3)}\hat{S}_i\hat{S}_k(\hat{K}_i\hat{K}_k+\hat{K}_k\hat{K}_i).$$

由于 $\hat{S}$ 和 $\hat{K}$ 对易，故有

$$S_iS_kK_iK_k=S_iK_iS_kK_k=(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})^2.$$

$\mathbf{S}\cdot\mathbf{K}$ 的本征值已由(84.4)式给出. 此外尚有

$$\hat{S}_i\hat{S}_k\hat{K}_k\hat{K}_i=\hat{S}_i\hat{S}_k\hat{K}_i\hat{K}_k+i\hat{S}_i\hat{S}_ke_{kil}\hat{K}_l$$

$$=(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})^2-\frac{1}{2}(\hat{S}_i\hat{S}_k-\hat{S}_k\hat{S}_i)ie_{ikl}\hat{K}_l$$

$$=(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})^2+\frac{1}{2}e_{ikl}e_{ikm}\hat{S}_m\hat{K}_l=(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})^2+\mathbf{S}\cdot\mathbf{K}.$$

三重项 $^3\Sigma$ $(S=1)$ 的三个 E_K 分量对应于 $J=K,\ K\pm1$. 求得这些分量间的能级间距为:

$$E_{K+1}-E_K=-\alpha_e\frac{K+1}{2K+3},\quad E_{K-1}-E_K=-\alpha_e\frac{K}{2K-1}.$$

2. 试求介于情形 a 和 b 之间的双重谱项($\Lambda\neq0$)的能量(E. Hill 和 J. H. van Vleck, 1928).

解 由于转动能量和自旋-轴作用能量已假定具有同一数量级，在微扰论中两者必须同时考虑，故微扰算符的形式为①:

$$\hat{V}=B_e\hat{\mathbf{K}}^2+A_e\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}}.$$

零级近似波函数最好采用角动量 K 和 J 同时具有定值的态函数(即情形 b 的函数). 由于双重谱项的 $S=1/2$，当 J 给定以后，量子数 K 可取 $K=J\pm1/2$ 两个值. 为了建立久期方程，我们有必要算出 $\langle nSKJ|V|nSK'J\rangle$ 矩阵元(n 代表确定电子谱项的其余量子数集合)，其中的 K 和 K' 可以取上列诸值. 算符 $\hat{\mathbf{K}}^2$ 的矩阵是对角的；对角矩阵元等于 $K(K+1)$. $(\mathbf{n}\cdot\mathbf{S})$ 的矩阵元可以用一般公式(109.5)算出，令该式中的 $j_1=S,\ j_2=K$；$\mathbf{n}$ 的约化矩阵元由(87.4)式给出，计算后给出下列久期方程

---

① 对转动求平均之前必须先对振动求平均. 因此我们把 $B(r)$ 和 $A(r)$ 函数换成数值 B_e 和 A_e(只限于 ξ 展式的第一项)，而未扰能级为 $E^{(0)}=U_e+\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)$.

$$\begin{vmatrix} B_e\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J+\frac{3}{2}\right)-A_e\frac{\Lambda}{2J+1}-E^{(1)} & \frac{A_e}{2J+1}\sqrt{\left(J+\frac{1}{2}\right)^2-\Lambda^2} \\ \frac{A_e}{2J+1}\sqrt{\left(J+\frac{1}{2}\right)^2-\Lambda^2} & B_e\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)+A_e\frac{\Lambda}{2J+1}-E^{(1)} \end{vmatrix}=0,$$

解出上式并把 $E^{(1)}$ 加在未扰能量上，即得：

$$E=U_e+\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)+B_eJ(J+1)$$

$$\pm\sqrt{B_e^2\left(J+\frac{1}{2}\right)^2-A_eB_e\Lambda+\frac{1}{4}A_e^2}.$$

常数 $B_e/4$ 已包括在 U_e 内．情形 a 相当于 $A_e\gg B_eJ$，情形 b 时不等式则反之．

3．试求情形介于 a 和 b 之间的 $^3\Sigma$ 三重能级的各个分量的间距．

解 和题 2 一样，转动能量和自旋-自旋作用能量在微扰论中要一起考虑．微扰算符的形式为

$$\hat{V}=B_e\hat{\mathbf{K}}^2+\alpha_e(\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}})^2.$$

采用情形 b 中所用的零级近似波函数，$\langle K|\mathbf{n}\cdot\mathbf{S}|K'\rangle$ 矩阵元（此矩阵的对角指标全已略去）仍可按(109.5) 和(87.4)式算出，但此时有 $\Lambda=0, S=1$．非零矩阵元为

$$\langle J|\mathbf{n}\cdot\mathbf{S}|J-1\rangle=\sqrt{\frac{J+1}{2J+1}},\quad \langle J|\mathbf{n}\cdot\mathbf{S}|J+1\rangle=\sqrt{\frac{J}{2J+1}}.$$

J 给定后 K 可取 $K=J, J\pm1$ 诸值．对 $\langle K|V|K'\rangle$ 诸矩阵元可得

$$\langle J|V|J\rangle=B_eJ(J+1)+\alpha_e,$$

$$\langle J-1|V|J-1\rangle=B_e(J-1)J+\alpha_e\frac{J+1}{2J+1},$$

$$\langle J+1|V|J+1\rangle=B_e(J+1)(J+2)+\alpha_e\frac{J}{2J+1},$$

$$\langle J-1|V|J+1\rangle=\langle J+1|V|J-1\rangle=\alpha_e\sqrt{\frac{J(J+1)}{2J+1}}.$$

我们看到，在 $K=J$ 态和 $K=J\pm1$ 态之间并没有跃迁，因此其中的一个能级就是 $E_1=\langle J|V|J\rangle$．其它两个能级 (E_2, E_3) 可从 $J\pm1$ 态的跃迁矩阵

元所组成的二次久期方程中解出. 我们只对三重项各个分量的相对位置感兴趣, 可以在 E_1, E_2, E_3 三个能量中一律减去一个常数 α_e. 结果得

$$E_1 = B_e J(J+1),$$

$$E_{2,3} = B_e(J^2+J+1) - \frac{\alpha_e}{2} \pm \sqrt{B_e^2(2J+1)^2 - \alpha_e B_e + \frac{\alpha_e^2}{4}}.$$

情形 b 时(α 很小), 考虑 K 值相同 J 值不同的三个能级($J=K$, $K\pm1$), 我们仍得题 1 中的公式.

§ 85 多重谱项·情形 c 和 d

除了 a 和 b 两型耦合以及介于其间的耦合外, 还有其它类型的耦合. 这些耦合型式的来源如下. 量子数 Λ 归根结底是由分子中两个原子间的电作用而来的, 它是电子谱项问题中轴对称性的结果(分子中的这种作用称为轨道角动量与分子轴的耦合作用). Λ 值不同的谱项间的间距给出了这种作用的一个尺度. 在这以前我们默认了这种作用是很强的, 使得其间距远大于谱项的多重分裂间距和转动结构间距. 但在实际上也存在着相反的情形, 此时轨道角动量和分子轴之间的作用差不多等于甚至小于其它的效应. 在这样的情形下, 不管怎样的近似, 我们当然不能说轨道角动量在轴上的投影值是守恒的, 量子数 Λ 也就失去意义.

如果轨道角动量与轴的耦合小于自旋-轨道耦合, 就称为**情形 c**. 它出现于含有稀土族原子的分子中. 这些原子的特点是含有一些角动量未被抵消掉的 f 电子. 由于 f 电子处于原子的较深处, 它们与分子轴的作用就有所削弱. 介于 a 型和 c 型之间的耦合情形, 往往在重原子所组成的分子中碰到.

如果轨道角动量与轴的耦合小于转动结构的间距, 就称为**情形 d**. 这种情形出现于最轻分子(H_2, He_2)某些电子谱项的高转动能级(J 值很大的能级)中. 这些谱项的特点是分子中存在着一个高激发电子, 它与其余电子(或称为"分子实")的作用很弱, 以致它

的角动量并不沿分子轴方向量子化（此时“分子实”沿轴具有确定的角动量$\Lambda_{实}$）。

当原子核间的距离r增大时，原子间的作用减弱，最后小于原子中的自旋-轨道作用。因此，如果考虑r足够大时的电子谱项，我们就得情形c。当我们要弄清分子的电子谱项与$r\to\infty$时所得的两个原子态间的关系时，必须注意这一点。§80中我们已经讨论过这样的关系，但是略去了自旋-轨道作用。当我们把谱项的精细结构也考虑在内以后，还会产生两个孤立原子的总角动量值J_1，J_2与分子的量子数Ω之间的关系问题。我们不打算重复完全类似于§80的讨论，下面只给出它的结论。

如果分子是由不同原子组成的，那么，角动量为J_1和J_2 ($J_1\geqslant J_2$)的两个原子结合时所得的各种$|\Omega|$值① 仍由表格(80.1)给出，表中的L_1，L_2应改成J_1，J_2，同时Λ应改成$|\Omega|$。唯一的区别是，当J_1+J_2为半整数时$|\Omega|$的最小值不是表中的0而是1/2。另一方面，当J_1+J_2为整数时存在着$2J_2+1$个$\Omega=0$的谱项，这些谱项的符号问题尚待确定（正如略去精细结构后对谱项Σ所作的那样）。如果J_1和J_2都是半整数，则$(2J_2+1)$为偶数，其中的一半谱项为0^+另一半谱项为0^-。如果J_1和J_2都是整数，则有J_2+1个谱项为0^+，另有J_2个谱项为0^-[如果$(-1)^{J_1+J_2}P_1P_2=1$]，或者反之[如果$(-1)^{J_1+J_2}P_1P_2=-1$]。

如果分子是由处于不同状态的相同原子组成的，结果所得的各种分子态与异原子分子的情形完全一样，唯一的区别是谱项总数增加了一倍，并且每个谱项在奇谱项和偶谱项中各出现一次。

最后，如果分子是由处于相同状态(具有角动量$J_1=J_2\equiv J$)

---

① 把两个原子的总角动量J_1和J_2相加成为角动量Ω时，Ω的符号显然是不重要的。

的相同原子所组成，它的总态数仍和异原子分子的情形相同，它们的字称分布却是这样的；

J 整数 Ω 偶数时：　$N_g=N_u+1$;

J 整数 Ω 奇数时：　$N_g=N_u$;

J 半整数 Ω 偶数时：　$N_u=N_g$;

J 半整数 Ω 奇数时：　$N_u=N_g+1$.

同时所有的0^+谱项为偶，所有的0^-谱项为奇。

当原子核趋近时，c 型耦合往往过渡到 a 型耦合①．这时可能出现下列有趣情况。

我们已经讲过，$\Lambda=0$的谱项属于情形 b，从 a 型的分类观点看来，这意味着Ω值不同(而Λ都等于零)的各个多重能级对应于同一个能量．但是这样的能级有可能由两个处于不同精细结构态中的原子彼此靠近时所产生．

因此就有可能发生两对不同精细结构态的原子对应于同一个分子谱项．对$\Omega=0$的那些谱项讲来，也有可能发生同样的情况，即当原子核趋近时它们变成一个$\Lambda\neq0$(因而$\Sigma=-\Lambda$)的分子谱项，这样得到的能级是双重简并的，因为情形 a 中的谱项 0^+和 0^-(它们可以来自不同的原子态对)具有相同的能量②。

§ 86　分子谱项的对称性

§ 78 中我们已经研究过双原子分子谱项的若干对称性质．这些性质刻划了波函数在核坐标不变的变换下所具有的行为．例如分子对于通过分子轴的平面所具有的反射对称性，导致了 Σ^+

---

① a 型和 c 型谱项分类间的对应关系，不能一般地推导出来．它的推导必须考虑到具体的势能曲线，考虑到对称性相同的能级不能相交的规则(§ 79)．

② 此处略去了 Λ 双线(见 § 88)．

和Σ^-谱项的区别，相对于所有电子坐标同时变号的对称性(对相同原子组成的分子而言)①，导致了谱项的奇偶分类．这些对称性刻划着各个电子谱项，属于同一电子谱项的所有转动能级具有相同的对称性．

分子的态和任一多粒子系统的态一样(见§30)，还以反演(所有电子坐标和所有核坐标同时变号)时的行为为标志．由于这一点，所有的分子谱项可以分成**正**(电子坐标和核坐标同时反号时波函数保持不变)和**负**(反演时波函数变号)两类②．

$\Lambda\neq0$时，每一个谱项相对于角动量沿分子轴的两种可能取向讲来都是双重简并的．反演操作的结果角动量本身并不变号，但是分子轴反了向(原子已易位)，从而角动量沿分子轴的取向也反了过来．属于所给能级的两个波函数因此在反演中进行相互变换，而且我们总是可以把它们线性组合成一个对反演不变的函数和一个反演时变号的函数．因此对每一个谱项可以得到两个态，其中的一个是正的另一个是负的．实际上每一个$\Lambda\neq0$的谱项总是分裂的(见§88)，于是这两种态对应于不同的能量值．

Σ谱项的符号问题需要特殊考虑．首先，自旋显然与谱项符号(正负符号)没有关系，因反演操作只改变粒子的坐标，而保留波函数的自旋部分不变．因此任一给定谱项的各个多重结构分量全都具有相同的符号．换句话说，谱项的符号只依赖于K而不依赖于J③．

分子波函数是电子波函数和原子核波函数的乘积．§82中曾

---

① 假定坐标原点选在分子轴上两核的中点处．

② 我们保留了这个习用术语．但很不幸，因为在原子情形下谱项的反演行为被称为宇称，而不称为正负符号．

这里所讲的正负符号不要和Σ谱项上附加的＋、－指标混淆起来！

③ 记住Σ谱项通常属于情形b，因此必须采用量子数K和J．

经指出过，Σ态中的原子核运动等价于一个轨道角动量为K的粒子在辏力场$U(r)$中的运动．因此可以肯定，当坐标变号时原子核波函数要乘以$(-1)^K$[见(30.7)]．

电子波函数表征电子谱项，为了明确它的反演性质，我们必须考虑一个固定在原子核上并和原子核一起转动的坐标系．令x,y,z为固定于空间的一个定坐标系，而ξ,η,ζ，为转动坐标系，该坐标系中分子是固定不动的．ξ,η,ζ坐标轴的方向是这样确定的，使得ζ轴和分子轴重合并沿核1到核2的方向，ξ,η,ζ各轴的正方向的相对位置与x,y,z坐标系的情形一样(这就是说，如果x,y,z是左手坐标系，则ξ,η,ζ也是左手坐标系)．反演操作的结果，x,y,z轴全都反向，使它从左手坐标系变到右手坐标系，此时的ξ,η,ζ也应变成右手坐标系，但ζ轴是刚性地固定在原子核上保持着它原有的方向，所以ξ轴或η轴中一定要有一个轴反向．因此定坐标系中的反演操作等价于动坐标系中对通过分子轴的一个平面所作的反射操作．但在这样的反射下，Σ^+谱项的电子波函数保持不变，而Σ^-谱项的电子波函数变一符号．

由此可见，Σ^+谱项的转动分量的符号是由$(-1)^K$因子确定的：K为偶数的一切能级都是正的，K为奇数的一切能级都是负的．Σ^-谱项的转动能级的符号由$(-1)^{K+1}$确定：K为偶数的一切能级都是负的，而K为奇数的一切能级都是正的．

如果分子由相同原子①所组成，那么它的哈密顿量还对两个原子核的坐标对换保持不变．如果它的波函数对原子核的对换保持不变，它的谱项称为对这两个核是对称的；如果波函数反号，则称为是反对称的．关于原子核的对称性，它与谱项的正负符号及奇偶字称密切相关．原子核的坐标对换等价于所有粒子(电子和核)

① 这两个相同原子不但要属于同一元素而且要属于同一同位素．

的坐标变号再加上一次只对电子而言的坐标变号．由此可知，如果该谱项是偶的(奇的)同时又是正的(负的)，它对原子核而言就是对称的．如果该谱项是偶的(奇的)同时又是负的(正的)，它对原子核而言就是反对称的．

§62之末曾经确立过一个普遍定理：两个同类粒子所组成的一个系统的总自旋为偶数时，它的坐标波函数是对称的；为奇数时则是反对称的．如果把这个结论应用到相同原子所组成的分子的两个原子核上，我们就能发现，谱项的对称性和总自旋 I 的奇偶性有关，I 由两个核自旋 i 相加而得．I 是偶数时谱项为对称，I 是奇数时谱项为反对称①．特别是，如果这两个原子核没有自旋($i=0$)，则 I 等于零，这个分子就不存在反对称的谱项．由此可见，核自旋对分子谱项具有重要的间接影响，尽管它的直接影响(谱项的超精细结构)并不重要．

计及核自旋后会导致能级的附加简并．还在§62中，我们曾经计算过 I 值为奇数和偶数时的态数，I 由两个核自旋 i 相加而成．当 i 为半整数时，I 为偶数的态数等于 $i(2i+1)$，I 为奇数的态数等于 $(i+1)(2i+1)$．根据上述结论，可知 i 为半整数时对称和反对称谱项的简并度② g_s 和 g_a 之比等于

$$\frac{g_s}{g_a}=\frac{i}{i+1}. \tag{86.1}$$

同理当 i 为整数时这个比值等于

$$\frac{g_s}{g_a}=\frac{i+1}{i}. \tag{86.2}$$

---

① 根据谱项的字称、符号以及对称性之间的关系可以肯定，原子核总自旋 I 为偶数时正能级是偶的，而负能级是奇的．I 为奇数时则反之．

② 这样的能级简并度常称为该能级的统计权重．(86.1)(86.2)式确定了对称和反对称能级的核统计权重之比．

我们已经知道，Σ^+ 谱项旋转分量的符号由$(-1)^K$确定．例如Σ_g^+谱项的旋转分量当K为偶数时是正的因而是对称的，当K为奇数时是负的因而是反对称的．根据以上所得的结论可以肯定，Σ_g^+能级旋转分量的核统计权重随着K值的依次改变而按(86.1)或(86.2)式的比值交替地改变．对Σ_u^+以及Σ_g^-，Σ_u^-也有完全类似的情况．特别是当$i=0$时，Σ_u^+，Σ_g^-谱项中K为偶数的能级以及Σ_g^+，Σ_u^-谱项中K为奇数的能级它们的统计权重都等于零．换句话说，Σ_u^+，Σ_g^-电子态中不存在K为偶数的转动态，而在Σ_g^+，Σ_u^-态中不存在K为奇数的转动态．

由于核自旋与电子的作用极弱，I值的改变几率极小，即使在分子碰撞中也是这样．因此I值奇偶不同的分子只有对称的或只有反对称的谱项，使它们犹如两种不同形式的物质．例如**正氢**和**仲氢**，前一种分子中两个核自旋$i=1/2$是平行的$(I=1)$，后一种则是反平行的$(I=0)$．

§87　双原子分子的矩阵元

本节将给出双原子分子中各种物理量矩阵元的一些普遍公式，我们先计算零自旋态之间的跃迁矩阵元．

设A为分子(具有固定的原子核)的某个矢量物理量，例如它的电偶极矩或磁偶极矩．我们先在ξ,η,ζ坐标系中考虑这个量，该坐标系随分子一起转动，ζ轴沿分子轴．相对于这个系统的分子角动量(即电子角动量$\mathbf{L}$)并不全部守恒，但它的ζ分量是守恒的．因此量子数$L_\zeta=\Lambda$的选择定则仍然成立(与§29中的M一样)．矢量的非零矩阵元从而为

$$\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle,\ \langle n'\Lambda|A_\xi+iA_\eta|n,\Lambda-1\rangle,$$
$$\langle n',\Lambda-1|A_\xi-iA_\eta|n\Lambda\rangle, \tag{87.1}$$

n 为具有给定 Λ 值的电子谱项的编号数.

如果两个谱项都是 Σ 谱项，我们尚需考虑来自平面(通过分子轴的平面)反射对称性的选择定则. 这样的反射中，一个普通矢量(极矢量)的 ζ 分量保持不变，但轴矢量的 ζ 分量要变号. 由此可知，对一个极矢量，A_ζ 只有 $\Sigma^+\to\Sigma^+$ 和 $\Sigma^-\to\Sigma^-$ 跃迁矩阵元才是非零的，对轴矢量只有 $\Sigma^+\to\Sigma^-$ 跃迁矩阵元. 我们不必讨论 A_ξ，A_η 分量，因为对这些量不改变 Λ 就无法跃迁.

如果该分子由相同原子所组成，就还有宇称的选择定则. 一个极矢量的分量在反演时要变号. 因此只有宇称不同的状态之间的跃迁矩阵元才是非零的(对轴矢量相反之). 特别是，极矢量分量的所有对角矩阵元都等于零.

(87.1)式的矩阵元与同一矢量在 x, y, z 定坐标系中的矩阵元的关系问题，可用后面 § 110 中导出的适用于任意轴对称物理系统的普遍公式来解决. 当把对量子数 M_K(分子总角动量 $\mathbf{K}$ 的 z 分量)的依赖性(对所有矢量相同)分离出来以后，还留下约化矩阵元 $\langle n'K'\Lambda'\|A\|nK\Lambda\rangle$. 它们与(87.1)矩阵元的关系，由 $k=k'=1$ (对应于一个矢量)的(110.7)式适当改变它的量子数记号后得出. 按(82.4)，Λ 等于总角动量 $\mathbf{K}$ 的 ζ 分量，采用一阶球基张量的分量与矢量的笛卡儿分量之间的关系式(107.1)，以及表 9 的 $3j$ 符号值(§106)，可得下列对 Λ 为对角的矩阵元:

$$\left.\begin{aligned}\langle n'K\Lambda\|A\|nK\Lambda\rangle&=\Lambda\sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle,\\ \langle n',K-1,\Lambda\|A\|nK\Lambda\rangle&=i\sqrt{\frac{K^2-\Lambda^2}{K}}\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle.\end{aligned}\right\}\tag{87.2}$$

以及下列 Λ 的非对角元:

$$
\left.
\begin{aligned}
&\langle n' K\Lambda \| A \| nK, \Lambda-1\rangle \\
&\quad = \sqrt{\frac{(2K+1)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K(K+1)}} \\
&\qquad \langle n'\Lambda | A_\xi + iA_\eta | n, \Lambda-1\rangle, \\
&\langle n' K\Lambda \| A \| n, K-1, \Lambda-1\rangle \\
&\quad = i\sqrt{\frac{(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{4K}} \\
&\qquad \langle n'\Lambda | A_\xi + iA_\eta | n, \Lambda-1\rangle, \\
&\langle n', K-1, \Lambda \| A \| nK, \Lambda-1\rangle \\
&\quad = i\sqrt{\frac{(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K}} \\
&\qquad \langle n'\Lambda | A_\xi + iA_\eta | n, \Lambda-1\rangle.
\end{aligned}
\right\} \tag{87. 3}
$$

留下的非零矩阵元可以通过约化矩阵元的厄密性得到:

$$
\langle nK\Lambda \| A \| n'K'\Lambda'\rangle = \langle n'K'\Lambda' \| A \| nK\Lambda\rangle^*.
$$

对 ξ, η, ζ 坐标系中的矩阵元则为

$$
\langle n\Lambda | A_\xi - iA_\eta | n'\Lambda'\rangle = \langle n'\Lambda' | A_\xi + iA_\eta | n\Lambda\rangle^*,
$$
$$
\langle n\Lambda | A_\zeta | n'\Lambda'\rangle = \langle n'\Lambda' | A_\zeta | n\Lambda\rangle^*.
$$

下面是矢量 $\mathbf{A}=\mathbf{n}$(沿分子轴的单位矢量) 时的矩阵元特例公式. 此时有 $A_\xi = A_\eta = 0$, $A_\zeta = 1$, 在 ξ, η, ζ 坐标系中只有对角元不等于零, $\langle n\Lambda | A_\zeta | n\Lambda\rangle = 1$. 约化矩阵元除指标$K$ 外对所有指标均为对角, 如果只写出K指标, 我们有

$$
\begin{aligned}
\langle K \| n \| K\rangle &= \Lambda\sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}, \\
\langle K-1 \| n \| K\rangle &= i\sqrt{\frac{K^2-\Lambda^2}{K}}.
\end{aligned} \tag{87. 4}
$$

(H. Hönl 和 F. London 1925). 对于 $\Lambda=0$, 上式给出

$$
\langle K \| n \| K\rangle = 0, \quad \langle K-1 \| n \| K\rangle = i\sqrt{K}.
$$

这和运动于轴力场中的单位矢量矩阵元相一致, 见(29. 14).

现在再来看一下，当在自旋不等于零的态之间跃迁时，前面所得的公式应作何修改. 重要的是，先应知道这些态究竟是属于情形 a 还是情形 b.

如果这两个态都属于情形 a，公式主要只是作记号上的更改. 量子数 K 和 M_k 不再存在，应换成总角动量 J 及其 z 轴投影 M_J. 另外还有 S 和 $\Omega=\Lambda+\Sigma$，故约化矩阵元为

$$\langle n'J'S'\Omega'\Lambda'\|A\|nJS\Omega\Lambda\rangle.$$

设 **A** 为任一轨道矢量(即不依赖于自旋). 其算符与自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 对易，故其矩阵对量子数 S 和 $S_\zeta=\Sigma$ 是对角的；$\Omega=\Lambda+\Sigma$ 将随 Λ 一起变化(即 $\Omega'-\Omega=\Lambda'-\Lambda$). (87.2)－(87.4) 式的改变只是在矩阵元中添加了一些指标并用 J 和 Ω 代替 K 和 Λ. 例如，(87.2)第一式变成(对角指标 S 已略去)

$$\langle n'J\Omega\Lambda\|A\|nJ\Omega\Lambda\rangle=\Omega\sqrt{\frac{2J+1}{J(J+1)}}\langle n'\Omega\Lambda|A_\zeta|n\Omega\Lambda\rangle.$$

现在令 $\mathbf{A}=\mathbf{S}$. 由于自旋算符和轨道角动量对易，也和哈密顿量对易，故其矩阵对 n 和 Λ 是对角的但对 S 和 Σ(或 Ω) 为非对角. A_ξ, A_η, A_ζ 分量的 S, $\Sigma\to S'$, Σ' 跃迁矩阵元由(27.13)式给出，式中用 S 和 Σ 代替 L 和 M. 然后用(87.2) 和(87.3) 式变换到 x, y, z 坐标系，并用 J 和 Ω 代替 K 和 Λ. 从而得，例如(对角指标 n, S 和 Λ 等已略去)

$$\langle J\Omega\|S\|J,\Omega-1\rangle=$$

$$\sqrt{\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)}{4J(J+1)}}\langle\Omega|S_\xi+iS_\eta|\Omega-1\rangle$$

$$=\left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)(S+\Sigma)(S-\Sigma+1)}{4J(J+1)}\right]^{1/2}.$$

其次，假定两个态都属于情形 b，并设 **A** 为轨道矢量，矩阵元的计算可分两步完成. 先只考虑转动分子而不计入 **S** 和 **K** 的相

加；矩阵元对 S 是对角的并可由(87.2)(87.3)式确定．第二步，把 K 加到 S 上给出总角动量 J，新矩阵元可用普遍公式(109.3)得到，式中用 K, S, J 代替 j_1, j_2, J．例如，对 J, K, Λ 对角的矩阵元为

$$\langle n' JK\Lambda \| A \| nJK\Lambda \rangle =$$

$$(-1)^{K+J+S+1}(2J+1)\begin{Bmatrix} K & J & S \\ J & K & 1 \end{Bmatrix}\langle n' K\Lambda \| A \| nK\Lambda \rangle.$$

应用表 10 (§108) 中的 $6j$ 符号以及 (87.2) 的约化矩阵元，最后可得

$$\langle n' JK\Lambda \| A \| nJK\Lambda \rangle$$

$$=\Lambda\sqrt{\frac{2J+1}{J(J+1)}}\frac{J(J+1)+K(K+1)-S(S+1)}{2K(K+1)}\langle n' \Lambda | A_\zeta | n\Lambda \rangle.$$

情形 a 和情形 b 的两态之间的跃迁矩阵元，可用类近的方法计算．这里不再讨论．

例　　题

1．求一双原子分子谱项的斯塔克分裂，该分子具有恒定的偶极矩，该谱项属于情形 a．

解　偶极矩 $\mathbf{d}$ 在电场 $\mathscr{E}$ 中的能量为 $-\mathbf{d}\cdot\mathscr{E}$，根据对称性的考虑，双原子分子的偶极矩显然沿分子轴；$\mathbf{d}=d\mathbf{n}$，d 是一个常数．取场的方向为 z 轴，得 $-dn_z\mathscr{E}$ 形式的微扰算符．

根据以上导出的公式求出 n_z 的对角矩阵元，得到情形 a 时的能级分裂式[①]：

$$\Delta E=-\mathscr{E}dM_J\frac{\Omega}{J(J+1)}.$$

① 可以指出的是，这个结果似乎和不存在线性斯塔克效应的一般论断(§76)相矛盾．实际上，这样的矛盾当然是不存在的，因为这里出现的线性斯塔克效应是由 $\Omega\neq0$ 的双重简并能级引起的，只要这个斯塔克分裂的能量大于 Λ 双线的能量(§88)，以上所得的公式是适用的．

2. 同上题，但谱项属于情形 b（并且 $\Lambda\neq 0$）。

解 同法求得

$$\Delta E_{MJ}=-\mathscr{E}dM_J\Lambda\frac{J(J+1)-S(S+1)+K(K+1)}{2K(K+1)J(J+1)}.$$

3. 同上题，但对 $^1\Sigma$ 谱项.

解 $\Lambda=0$ 时线性效应不再存在，需要转入微扰论的二级近似. 一般公式(38.10)求和时，只要保留这样一些项就可以了，这些项对应于该电子谱项的各个转动分量之间的跃迁(其它项的分母中能量差别比较大). 因此可得

$$\Delta E_{M_K}=d^2\mathscr{E}^2\left\{\frac{|\langle KM_K|n_z|K-1,M_K\rangle|^2}{E_K-E_{K-1}}+\frac{|\langle KM_K|n_z|K+1,M_K\rangle|^2}{E_K-E_{K+1}}\right\},$$

其中的 $E_K=BK(K+1)$. 经简单计算后得

$$\Delta E_{M_K}=\frac{d^2\mathscr{E}^2}{B}\,\frac{[K(K+1)-3M_K^2]}{2K(K+1)(2K-1)(2K+3)}.$$

§ 88 Λ 双重分裂

$\Lambda\neq 0$ 的谱项的双重简并(§ 78)实际上是近似的. 它的产生只是由于我们直到现在为止略去了分子转动对电子态的影响(以及略去了对自旋-轨道作用的高次近似)，这一点正是我们在以前的理论中所作的. 考虑了电子态和转动之间的相互作用以后，$\Lambda\neq 0$ 的谱项就分裂成为两个靠得很近的能级. 这种现象称为 **Λ 双重分裂** (E. Hill and J. H. van. Vleck, R. de L. Kronig, 1928).

现在来定量地考虑这个效应，我们仍从单项($S=0$)开始，我们已经计算过(§ 82 中)转动能级在微扰论一级近似下的能量值，它由下列标符的对角矩阵元(平均值)所确定:

$$B(r)(\hat{\mathbf{K}}-\hat{\mathbf{L}})^2.$$

计算下一级近似时，必须考虑上述算符对 Λ 的非对角矩阵元. $\hat{\mathbf{K}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 算符对 Λ 是对角的，因此只需要考虑 $-2B\hat{\mathbf{K}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$ 算符.

$\hat{\mathbf{K}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$ 矩阵元的计算最好利用一般公式(29.12)，令该式中的

$A=K$, $B=L$; L和M取作K和M_K, 并把n改写成n和Λ, 其中的n代表确定电子谱项的(Λ以外的)量子数集合. 由于守恒矢量$\mathbf{K}$的矩阵对n和Λ是对角的, 而在$\mathbf{L}$矢量所含的非对角矩阵元中Λ值的改变只能等于1(参考§87中对任意矢量$\mathbf{A}$所讲的话), 利用(87.3)式, 我们得:

$$\langle n'\Lambda KM_K|\mathbf{K}\cdot\mathbf{L}|n,\Lambda-1,KM_K\rangle$$
$$=\frac{1}{2}\langle n'\Lambda|L_\xi+iL_\eta|n,\ \Lambda-1\rangle\sqrt{(K+\Lambda)(K+1-\Lambda)}. \tag{88.1}$$

Λ值作更大改变的非零矩阵元是不存在的.

只有在微扰论的第2Λ级近似中, $\Lambda\to\Lambda-1$矩阵元的微扰效应才能使$\pm\Lambda$态之间出现一个能量差. 与此相应, 这个差值将和$B^{2\Lambda}$即$(m/M)^{2\Lambda}$成正比(M为原子核质量, m为电子质量). $\Lambda>1$时, 这个值太小我们不感兴趣. 因此Λ双重分裂效应只对下面要考虑的Π谱项($\Lambda=1$)才是重要的.

$\Lambda=1$时必须进行二级近似. 能量本征值的改正可按一般公式(38.10)确定. 该式求和项分母中的能量差呈$E_{n,\Lambda,K}-E_{n',\Lambda-1,K}$形式. 这些能量差中含有$K$的项相互抵消, 因为原子核距离给定为$r$以后所有各个谱项的转动能量都等于$B(r)K(K+1)$. 所以分裂值$\Delta E$与$K$的关系完全由分子中的矩阵元平方确定. 这些矩阵元平方项对应于Λ从1到0以及从0到-1的跃迁, 根据(88.1)式这两个跃迁矩阵元和K的关系是相同的, 我们即得$^1\Pi$谱项的分裂值

$$\Delta E=\text{常数}\times K(K+1), \tag{88.2}$$

式中的常数具有B^2/ϵ的数量级, ϵ具有相邻电子谱项间能量差值的数量级.

现在转向自旋不等于零的谱项($^2\Pi$和$^3\Pi$谱项, 更高的S值实

际上找不到)．如果这个谱项属于情形 b，则多重分裂对转动能级的 Λ 双线并没有影响，它仍由(88.2)式所确定．

但在情形 a 中，自旋的影响就很重要．此时每个电子谱项除了用 Λ 外还要用 Ω 来标志．如果把 Λ 简单地改为 $-\Lambda$，$\Omega=\Lambda+\Sigma$ 值就要改变，从而得到一个完全不同的谱项．相互简并的态是 Λ，Ω 态和 $-\Lambda$，$-\Omega$ 态．这种简并性不但能被以上考虑的轨道角动量与分子转动间的相互作用解除掉，而且也能被自旋-轨道作用解除掉．但总角动量沿分子轴的投影值 Ω 是精确守恒的（当原子核固定时)，它不能被自旋-轨道作用所破坏．可是自旋-轨道作用能够同时改变 Λ 和 Σ 而使 Ω 保持不变（也就是存在着 Λ 和 Σ 作相应改变的跃迁矩阵元)．这个效应的本身，或者和轨道-转动效应(它改变 Λ 但不改变 Σ)合在一起，就会导致 Λ 双重分裂．

让我们先考虑 $^2\Pi$ 谱项．对于 $^2\Pi_{1/2}$ 谱项($\Lambda=1, \Sigma=-1/2, \Omega=1/2$)，同时考虑了自旋-轨道作用和轨道-转动作用以后(都是一级近似)即得能级分裂．实际上，前一作用给出 $\Lambda=1,\ \Sigma=-\frac{1}{2}\to\Lambda=0, \Sigma=1/2$ 的跃迁，后一作用则把 $\Lambda=0, \Sigma=1/2$ 的态变成 $\Lambda=-1, \Sigma=1/2$ 的态，这个态与初态的差别就是把 Λ 和 Ω 都改变了符号．自旋-轨道作用的矩阵元与转动量子数 J 无关，轨道-转动作用与 J 的关系则由(88.1)式确定，该式中（根号中）的 K 和 Λ 应该改成 J 和 Ω．因此对 $^2\Pi_{1/2}$ 谱项的 Λ 双重分裂讲来，得下列表式：

$$\Delta E_{1/2}=\text{常数}\times\left(J+\frac{1}{2}\right), \tag{88.3}$$

其中的常数 $\sim AB/\epsilon$．另一方面，$^2\Pi_{3/2}$ 谱项的分裂只能在高级近似中找到，因此实际上 $\Delta E_{3/2}=0$．

最后，我们来考虑 $^3\Pi$ 谱项．对于 $^3\Pi_0$ 谱项($\Lambda=1, \Sigma=-1$)，考虑了自旋-轨道作用的二级近似后可得能级分裂（由于 $\Lambda=1$，

$\Sigma=-1\to\Lambda=0, \Sigma=0\to\Lambda=-1, \Sigma=1$ 的跃迁）. 据此，这种情形下的 Λ 双重分裂完全与 J 无关：

$$\Delta E_0=\text{常数}\sim A^2/\epsilon. \tag{88.4}$$

对于 $^3\Pi_1$ 谱项，$\Sigma=0$，因此自旋对分裂没有影响，我们仍得 (88.2) 那样的公式，式中的 K 要改成 J：

$$\Delta E_1=\text{常数}\cdot J(J+1). \tag{88.5}$$

对 $^3\Pi_2$ 谱项需要应用更高级的近似，因此可令 $\Delta E_2=0$.

Λ 双重分裂所得的一个能级总是正的，另一个是负的，这一点已经在 § 86 中讨论过. 研究了分子波函数以后，可以确立起正负能级的交替规则. 我们只在这里给出它的研究结果①. 我们发现，如果对某个 J 值，正能级处于负能级的下面，那么在 $J+1$ 的双线中这个次序就反过来，正能级位于负能级的上面，并依此类推. 正负能级次序随着总角动量值的依次变化而交替地变化. 这里所讲的是情形 a 的谱项，情形 b 中这一点也能成立，不过依次变化的是角动量值 K.

例　题

求 $^1\Delta$ 谱项的 Λ 分裂

解　现在这个效应出现于微扰论的四级近似中. 它与 K 的关系由四个 (88.1) 矩阵元的乘积所确定，这些矩阵元的 Λ 值改变依次为：$2\to1$, $1\to0$, $0\to-1$, $-1\to-2$. 它给出

$$\Delta E=\text{常数}\times(K-1)K(K+1)(K+2),$$

其中的常数 $\sim B^4/\epsilon^3$.

§ 89 原子间的远距作用

我们来考虑两个相隔很远的（相对于它们的大小）原子，求它

① 可参考 E. Wigner and E. Witmer, Zeitschrift für Physik 51, 859, 1928.

们之间的相互作用能量．换句话说，我们来求当原子核间距很大时电子谱项$U_n(r)$所能具有的形式．

为了求解这个问题，我们应用微扰论，把两个孤立原子看作未微扰系统，它们间的电作用势能则看作微扰算符．根据静电学我们知道，(见《场论》§41，§42)，两个相距r很远的带电系统之间的电作用可以按$1/r$的幂展开，这个展开式中的依次各项相当于这两个系统之间的总电荷作用、偶极矩作用以及四极矩作用，等等．对中性原子讲来总电荷等于零．这个展式是从偶极-偶极作用($\sim 1/r^3$)开始的，其次是偶极-四极项($\sim 1/r^4$)，四极-四极(和偶极-八极)项($\sim 1/r^5$)，等等．

我们先假定两个原子都处于S态，很易证明，在微扰论的一级近似中，这两个原子间无相互作用．原子间的相互作用能是由微扰算符对未微扰系统波函数(等于这两个原子波函数的乘积①)的对角矩阵元确定的．但在S态中，这些对角矩阵元也就是偶极矩和四极矩等等的平均值，它们都等于零；这一点可以根据对称性的考虑直接得知，因为S态中原子的电荷分布是球对称的．因此在微扰论的一级近似中，微扰算符展为$1/r$的幂级数后每一项的贡献都等于零②．

二级近似中，我们只需要保留微扰算符中的偶极作用项，因为这一项当r增大时衰减得最慢，该项为

$$V=\frac{-\mathbf{d}_1\cdot\mathbf{d}_2+3(\mathbf{d}_1\cdot\mathbf{n})(\mathbf{d}_2\cdot\mathbf{n})}{r^3}, \tag{89.1}$$

---

① 我们略去了随着距离作指数式衰减的交换效应；参考§62题1及§81例题．

② 当然，这并不导致原子相互作用能量的平均值正好等于零．它随着距离作指数式衰减，也就是衰减得比$1/r$的任何有限次幂来得快，从而展式的每项为零．这是因为相互作用算符的多极矩展开本身，就包含了这两个原子的电荷相距甚远的假定，而在量子力学中，电子的密度分布即使在远距离处也具有有限的(然而是指数式小的)值．

$\mathbf{n}$ 为原子联线的单位矢量．由于偶极矩的非对角矩阵元一般讲来不等于零，我们在微扰论的二级近似中所得的非零结果是 V 的二次式，也就是正比于 $1/r^6$．我们早已知道，最低本征值的二级近似改正总是负的（§ 38）．因此我们得两个基态原子的下列相互作用能表式：

$$U(r) = -\text{常数}/r^6, \tag{89.2}$$

其中的常数取正值①(F. London, 1928).

因此两个处于 S 基态相距较远的原子以反比于其距离七次方的引力($-dU/dr$) 彼此相吸。远距离原子间的这种引力通常称为**范德瓦耳斯力**．这个力使得电子谱项势能曲线上出现一个极小值，即使这两个原子不能形成稳定分子．但是曲线下陷不多（深度只有一个电子伏的几十分之一甚至几百分之一），而且其位置在几倍于稳定分子的原子间距处．

如果只有一个原子处于 S 态，所得的相互作用能仍为(89.2)式，因为一级近似等于零只需一个原子的偶极矩(和其它的矩)等于零就足够了．(89.2) 式中的常数不但依赖于这两个原子的态，而且还依赖于两者的相对取向，也就是依赖于角动量沿原子联线的投影值 Ω．

如果两个原子都具有不等于零的轨道角动量和总角动量，情况就不同了．偶极矩对任意原子态的平均值都等于零(§75)．但是四极矩对 $L\neq 0$，$J\neq 0$ 或 $\frac{1}{2}$ 的态的平均值不等于零．因此微扰算符中的四极-四极项在一级近似中给出不等于零的结果，原子间的相互作用能现在不是按距离的六次方衰减而是按五次方衰减的：

① 例如，对两个氢原子而言这个常数(用原子单位)等于 6.5，氦原子时为 1.5，氩为 68，氪为 130．

$$U(r)=\frac{常数}{r^5},\tag{89.3}$$

式中的常数可以是正的也可以是负的，也就是既有吸引的也有排斥的．和以前的情形一样，这个常数不但依赖于原子态，而且也依赖于这两个原子所组成的系统的态．

一个特殊情形是两个相同原子处于不同状态时的相互作用．此时的未微扰系统（两个孤立原子）由于存在着交换原子态的可能性而具有附加简并．与此相应，一级近似的修正值要用久期方程求出，该方程中不但出现微扰的对角矩阵元而且还有非对角矩阵元．如果这两个原子态的宇称相异，同时角动量 L 相差 ±1 或 0 但不都等于零（对 J 也作同样的限制），那么对这两个态之间的跃迁讲来，偶极矩的非对角矩阵元一般地不等于零．因此从微扰算符的偶极项中即可求得一级近似的效应．原子间的相互作用能此时就和 $1/r^3$ 成正比：

$$U(r)=\frac{常数}{r^3},\tag{89.4}$$

式中的常数可正可负．

但在通常情况下，我们感兴趣的原子间相互作用往往要对角动量的所有可能取向求平均（例如，对于气体中的原子间的相互作用）．经过这样的平均以后，所有多极矩的平均值等于零，因而在原子的相互作用中，微扰论一级近似中所有多极矩的线性效应也都等于零．于是远距离原子间的平均相互作用力总是遵循(89.2)式的规律①．

我们来进一步考虑一个原子和一个离子相互作用的类似问

① 这个规律是以非相对论理论为基础导出的，它仅当电磁作用的推迟效应不重要时才是正确的．为此，原子间距 r 必须远小于 c/ω_{0n}，ω_{0n} 是原子激发态和基态之间的跃迁频率．计及推迟效应的原子间作用，见卷 4，§ 85．

题，在微扰论的一级近似中，这个相互作用由离子库仑场中的四极矩能量算符(76.8)的平均值给出．由于该场的势 $\varphi\sim 1/r$，原子与离子相互作用能量正比于 $1/r^3$．但是这个效应仅当该原子具有平均四极矩时才存在．即使如此，当对角动量 J 的所有方向平均以后，它等于零．

以 $1/r$ 为幂次的不总是等于零的下一级相互作用项，出现在对偶极矩算符(76.1)而言的二级微扰论中．由于离子场强 $\sim 1/r^2$，这种相互作用能正比于 $1/r^4$．它可通过原子(处于 S 态)极化率 α 表成

$$U=-\alpha e^2/2r^4. \tag{89.5}$$

如果原子处于基态，这个能量(和所有的基态能量修正一样)是负的，亦即原子和离子间具有吸引力①．

例　　题

推导处于 S 态的两个相同原子间的范德瓦耳斯力公式，用偶极矩的矩阵元表出．

解　把微扰论一般公式(38.10)应用到(89.1)式的算符即可求得解答．鉴于 S 态原子的各向同性，可以事先知道，当对所有的中间态求和时，矢量 $\mathbf{d}_1$ 和 $\mathbf{d}_2$ 的三个分量的矩阵元平方给出同样的贡献，不同分量的乘积项则等于零．结果为

$$U(r)=-\frac{6}{r^6}\sum_{n,n'}\frac{\langle n|d_z|0\rangle^2\langle n'|d_z|0\rangle^2}{E_n+E_{n'}-2E_0},$$

其中 E_0 和 E_n 为原子基态能量和激发态能量的未微扰值，由于假定基态中 $L=0$，$\langle n|d_z|0\rangle$ 矩阵元仅当跃迁到 P 态($L=1$)时才不等于零．应用(29.7)式，

① 一个原子和一个远距离的电子间也有类似的引力．这种引力就是该原子具有吸附一个电子形成负离子能力的原因(结合能从几分之一到几个电子伏)．并不是所有的原子具备这种能力，因为在一个远距离处作 $1/r^4$(或 $1/r^2$)衰减的场中，能级(对应于电子的束缚态)数总是有限的，特殊情况下可以等于零．

得 $U(r)$ 的最终形式为

$$U(r)=-\frac{2}{3r^6}\sum_{n,n'}\frac{\langle n1\|d\|00\rangle^2\langle n'1\|d\|00\rangle^2}{E_{n1}+E_{n'1}-2E_{00}},$$

式中约化矩阵元和能级的指标 nL 中的第二个指标给出 L 值，第一个指标代表确定该能级所需的其余量子数集合.

§90 预 离 解

本章所述双原子分子理论的一个基本前提是假定了分子波函数分离成为一个电子波函数(以核距为参量)和一个核运动波函数的乘积. 这种假定相当于在分子的精确哈密顿量中略去了某些小项,这些项相当于电子和核运动的相互作用.

当用微扰论计及这些项后,就会出现不同电子态间的跃迁. 当跃迁态中至少有一个是属于连续谱的态时,它在物理上特别重要.

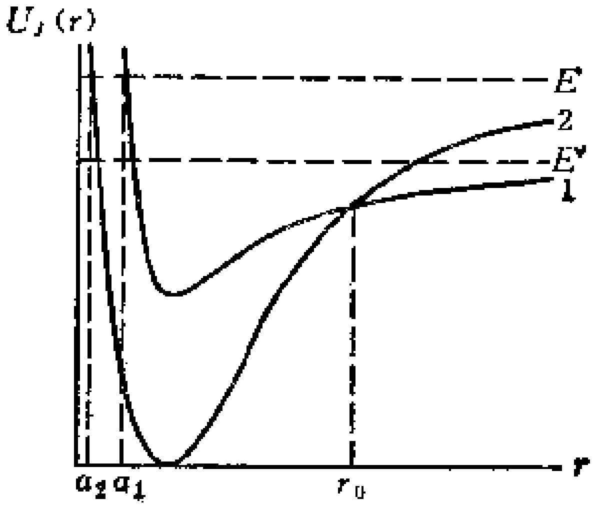


图 30

图 30 中给出了两个电子谱项的势能曲线(更确切地说，是分子的给定转动态中的有效势能 U_J 曲线). 能量 E' (图 30 中第二条水平虚线)代表处于电子态 2 的一个稳定分子的某个振动能级. 在电子态 1 中,这个能量处于连续谱范围内. 换句话说,从态 2 到

态 1 时这个分子就会自动分解，这种现象称为**预离解**①。由于预离解的存在，象曲线 2 那样的分立谱状态实际上只有有限的寿命，这就意味着分立能级变宽了，也就是具有一定的宽度(见 § 44末).

另一方面，如果总能量E位于这两个态的离解极限之上(图30中第一条水平虚线)，从一态到另一态的跃迁相当于所谓**第二类碰撞**. 例如 1→2 的跃迁意味着两个原子的碰撞，其结果是使两个原子处于激发态，并以减少了的动能分开(当 $r\to\infty$ 时，曲线 1 在曲线 2 的下面，$U_2(\infty)-U_1(\infty)$之值就是原子的激发能量).

由于原子核的质量很大，它们的运动是准经典的. 因此所考虑的跃迁几率问题属于 § 52 中讨论过的那一类. 根据该节中的一般考虑可以知道，跃迁几率主要由经典跃迁点② 确定，由于双原子系统(分子)的总能量在跃迁中守恒，“经典可能”的条件是两个有效势能相等：$U_{J1}(r)=U_{J2}(r)$. 又由于分子的总角动量守恒，两态的离心能相同，因此这个条件意味着势能相等：

$$U_1(r)=U_2(r), \tag{90.1}$$

不再含有角动量.

如果(90.1)式在经典允许区($E>U_{J1}$, U_{J2} 的区域)内无实根，根据 § 52，跃迁几率是一个指数式的小量③. 仅当势能曲线相交于经典允许区时(如图 30 所示)，跃迁几率才是显著的. 此时(52.1)式中的指数幂等于零(该式也就不再适用)，跃迁几率将由下面导出的非指数表式确定. 这时条件(90.1)可作如下解释. 如果势

---

① 曲线 1 的极小值也有可能根本不存在，如果它对应于原子间的纯斥力的话.

② 或者是势能变成无穷大的 $r=0$ 点.

③ 如果参预跃迁的分子谱项可由两对不同的原子态来实现(见 § 85 末)，亦即势能曲线在远距离处可以分裂成为两支时，就会出现一种特殊情况. 此时的跃迁几率相当大. 一个例子见 A. I. Voronin, E. E. Nikitin, Optics and Spectroscopy 25, 450, 1969.

能(和总能)相同，两者的动量也就相同．条件(90.1)也可写成下列形式

$$r_1=r_2,\quad p_1=p_2, \tag{90.2}$$

p是原子核相对径向运动的动量，下标1和2代表两个电子态．我们就可以这样说，跃迁发生时刻两个原子核的距离及其相对动量都保持不变(这称为**夫兰克-康登原理**)．从物理上讲，这是由于电子速度远大于核速度，在"电子跃迁期间"两个原子核的位置或速度不会有显著的改变．

不难确立所考虑跃迁的选择定则．首先，我们有两个明显的精确定则．总角动量J以及谱项的符号(正或负；见§86)在跃迁中不能改变，这是因为总角动量的守恒以及坐标系反演下波函数行为的不变是任意(封闭的)多粒子系统的精确定律．

其次，宇称相异态之间的禁戒跃迁定则(由相同原子组成的分子)也是近乎精确的．态的宇称可以由核自旋和谱项符号唯一地确定．谱项符号的守恒是一个精确的定律，而核自旋是近乎守恒的，因为它和电子的作用非常弱．

要求势能曲线必须要有一个交点，这就意味着两个谱项必须具有不同的对称性(见§79)．我们来考虑微扰论一级近似下实现的跃迁，(只能在高次近似下实现的跃迁，它的几率比较小)．首先要注意的是，哈密顿量中导致此跃迁的项正好就是引起能级的Λ双线的项．这些项中首先有自旋-轨道作用项．它们是两个轴矢量的乘积，一个具有自旋性质(即由电子自旋算符组成)，另一个具有坐标性质．但要强调指出，这两个矢量并不是简单地等于$\hat{\mathbf{S}}$和$\hat{\mathbf{L}}$矢量．它们具有S和Λ改变0、±1的非零跃迁矩阵元，其中ΔS和$\Delta\Lambda$都等于零(同时$\Lambda\neq0$)的情形应该除去，否则谱项的对称性将在跃迁中保持不变．两个Σ谱项间的跃迁只有当一个为Σ^+另一个为Σ^-时才是可能的，因为一个轴矢量只对Σ^+和Σ^-之间的跃

迁才有非零矩阵元(见§87).

哈密顿量中对应于分子转动与轨道角动量相互作用之项是与 $\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$ 成正比的，它的矩阵元对于 $\Delta\Lambda=\pm1$ 而自旋不变的跃迁不等于零(只有矢量的 ζ 分量 L_ζ 具有 $\Delta\Lambda=0$ 的矩阵元，但是 L_ζ 对于电子态是对角的).

除了以上考虑过的那些项以外，还有来自核动能算符(对核坐标微商的算符)的微扰，这个算符不但作用于核波函数上而且作用于以 r 为参量的电子波函数上. 哈密顿量中的这个相应项与未微扰哈密顿量具有同样的对称性. 因此它只能导致对称性相同的电子谱项间的跃迁，由于这两个谱项并不相交，它的跃迁几率小得可以忽略.

现在来进行跃迁几率的具体计算. 为确定起见，我们考虑第二类碰撞. 根据一般公式(43.1)，所求的几率由下式确定：

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\int\chi_{N2}^{*}V(r)\,\chi_{N1}dr\right|^{2},\tag{90.3}$$

其中的 $\chi_N=r\psi_N$(ψ_N 为原子核径向运动波函数)，$V(r)$是微扰能量；我们已把 (43.1) 式中的 ν_f 取作能量E并且对它进行了积分. 末态波函数 χ_{N2} 应按能量的δ函数归一化. 经过这样的归一化后，(47.5)中的准经典函数具有下列形式：

$$\chi_{N2}=\sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v_2}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{r}p_2dr-\frac{\pi}{4}\right).\tag{90.4}$$

归一化因子已按§21末的规则确定. 初态波函数可以写成下列形式：

$$\chi_{N1}=\frac{2}{\sqrt{v_1}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r}p_1\,dr-\frac{\pi}{4}\right),\tag{90.5}$$

它是这样归一化的，使得(90.5)式的驻波分解成两个行波后每个行波的流密度都等于1； v_1 和 v_2 是原子核相对径向运动的速度. 当把这些函数代入(90.3)式后，即得无量纲的跃迁几率 w. 它可

以看作原子核两次通过 $r=r_0$ 点的跃迁几率（r_0为能级的交点）．要记住，(90.5)的波函数在某种意义下相当于两次通过该点，因为它同时含有入射行波和反射行波．

由函数(90.4)和(90.5)所构成的 $V(r)$的矩阵元中，被积函数内含有余弦函数的乘积，这个乘积可以化成宗量为原来宗量之和及差的两个余弦函数之和．在谱项交点 $r=r_0$附近积分时，只有第二个余弦函数是重要的，故得

$$w=\frac{4}{\hbar^2}\left|\int\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r}p_1\,dr-\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{r}p_2\,dr\right)\frac{V(r)dr}{\sqrt{v_1v_2}}\right|^2,$$

离开交点时积分很地收敛，因此可把余弦函数的宗量展为$\xi=r-r_0$的幂级数并对 ξ 从 $-\infty$到 $+\infty$积分（余弦函数前的缓变因子此时可用 $r=r_0$处的值来代替）．考虑到交点处 $p_1=p_2$，即得：

$$\int_{a_1}^{r}p_1\,dr-\int_{a_2}^{r}p_2\,dr\approx S_0+\frac{1}{2}\left(\frac{dp_1}{dr_0}-\frac{dp_2}{dr_0}\right)\xi^2,$$

其中的 S_0 等于 $r=r_0$ 点处这两个积分值之差．动量的微商可通过力 $F=-dU/dr$ 表达出来．对等式$\frac{p_1^2}{2\mu}+U_1=\frac{p_2^2}{2\mu}+U_2$（$\mu$ 为原子核折合质量）取微商后可得

$$v_1\frac{dp_1}{dr}-v_2\frac{dp_2}{dr}=F_1-F_2,$$

因此

$$\int_{a_1}^{r}p_1\,dr-\int_{a_2}^{r}p_2\,dr\cong S_0+\frac{F_1-F_2}{2v}\xi^2,$$

v 为 v_1 和 v_2 在交点处的公共值．利用以下的熟知公式进行积分：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\cos(\alpha+\beta\xi^2)d\xi=\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\cos\left(\alpha+\frac{\pi}{4}\right),$$

结果得

$$w=\frac{8\pi V^2}{\hbar v|F_2-F_1|}\cos^2\left(\frac{S_0}{\hbar}+\frac{\pi}{4}\right).\qquad(90.6)$$

$S_0/\hbar$ 是一个很大的量并随能量E很快地变化. 因此即使对一段不大的能量间隔加以平均后，余弦的平方就可用它的平均值来代替. 结果得下列公式:

$$w=\frac{4\pi V^2}{\hbar v|F_2-F_1|}. \tag{90.7}$$

(Л. Д. 朗道, 1932). 式右的所有各量均取势能曲线交点处的值.

应用于预离解时，我们感兴趣的是分子在单位时间内的离解几率. 振动着的原子核在单位时间内有 $2\times\frac{\omega}{2\pi}$次通过$r=r_0$点. 因此所求的预离解几率等于$w$(通过两次的几率)乘以$\omega/2\pi$，即等于

$$\frac{2V^2\omega}{\hbar v|F_2-F_1|}. \tag{90.8}$$

对于所作的这些计算应作以下的说明. 谈到谱项的相交时，我们所指的谱项是指分子中电子运动的"未微扰"哈密顿量$\hat{H}_0$的本征值，并没有把导致跃迁的$\hat{V}$项计算在内. 如果在哈密顿量中包括了$\hat{V}$项，谱项就不可能相交，势能曲线要略为分开，如图 31 所示. 这是在 § 79 中我们从略为不同的观点得到的结论.

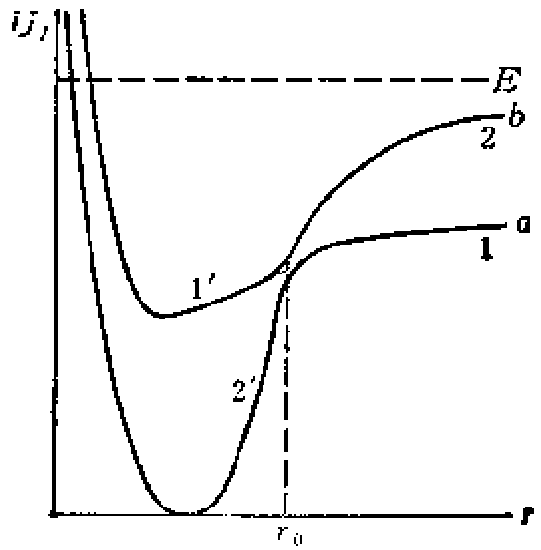


图 31

设 $U_{J1}(r)$ 和 $U_{J2}(r)$ 为算符 $\hat{H}_0$ 的两个本征值（其中的 r 看作参量）．在 $U_{J1}(r)$ 和 $U_{J2}(r)$ 曲线交点 r_0 的邻域内，我们必须用 § 79 中所示的方法去求 $\hat{H}_0+\hat{V}$ 算符的本征值 $U(r)$，结果得

$$U_{b,a}(r)=\frac{1}{2}(U_{J1}+U_{J2}+V_{11}+V_{22})$$
$$\pm\sqrt{\frac{1}{4}(U_{J1}-U_{J2}+V_{11}-V_{22})^2+V_{12}^2},$$

式中各量都是r的函数，$U_b(r)$函数(上式根号前取正号)相当于图31中上面一条连续曲线(1′—2)，$U_a(r)$相当于下面一条曲线(2′—1)．V_{11} 和 V_{22} 矩阵元可以分别归入 U_{J1} 和 U_{J2} 函数的定义中；V_{12} 可简记为 $V(r)$，上式变成

$$U_{b,a}(r)=\frac{1}{2}(U_{J1}+U_{J2})\pm\frac{1}{2}\sqrt{(U_{J1}-U_{J2})^2+4V^2},\qquad(90.9)$$

能级间距为

$$\Delta U=\sqrt{(U_{J1}-U_{J2})^2+4V^2}.\qquad(90.10)$$

由此可见，如果两态间有跃迁 ($V\neq0$)，能级的相交就不存在．曲线间的最短距离位于 $r=r_0$ 处，该处的 $U_{J1}=U_{J2}$，故得

$$(\Delta U)_{\min}=2|V(r_0)|\qquad(90.11)$$

在这点附近，我们把差值 $U_{J1}-U_{J2}$ 展为 $\xi=r-r_0$ 的幂级数，令

$$U_{J1}-U_{J2}=U_1-U_2\approx\xi(F_2-F_1),$$

其中 $F=-(d\hat{V}/dr)_{r_0}$，则

$$\Delta U=\sqrt{(F_2-F_1)^2\xi^2+4V^2(r_0)}.\qquad(90.12)$$

(90.11)和(90.12)式是在只考虑两个态的情况下导出的，这两式的成立要求$(\Delta U)_{\min}$必须小于其它谱项的间距．(90.7)式作为跃迁几率必须满足后面更为严格的条件 (90.19)．如果后一条件并不满足，仍容许只考虑两个态，但不能用通常微扰论计算跃迁几率，这种情形下需要更一般的处理．

如果我们只考虑交点的邻区并把核运动作准经典处理，那末

系统哈密顿量中的核速度算符可用常数 v 代替，坐标 r 可以作为时间的函数满足经典方程 $dr/dt=v$，亦即 $\xi=r-r_0=vt$，计算跃迁几率的问题就化成求解电子波函数所满足的波动方程，它的哈密顿量显含时间 t：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=[\hat{H}_0(t)+\hat{V}(t)]\Psi. \tag{90.13}$$

令 ψ_a 和 ψ_b 为对应于曲线 a 和 b 的电子态的波函数. 它们是下式之解

$$(\hat{H}_0+\hat{V})\psi_{a,b}=U_{a,b}(t)\psi_{a,b},$$

式中 t 是一个参量. 把(90.13)之解取作下列形式：

$$\Psi=a(t)\psi_a+b(t)\psi_b. \tag{90.14}$$

如果方程按 $t\to-\infty$ 时 $a=1$，$b=0$ 的边界条件求解，则 $|b(\infty)|^2$ 给出分子进入 ψ_b 态的几率，代表原子核通过 $r=r_0$ 点时从曲线 a 到曲线 b 的跃迁. 同理，$|a(\infty)|^2=1-|b(\infty)|^2$ 为分子仍留于曲线 a 的几率. 两次通过 r_0 点（两核先接近再分开）的过程中从曲线 a 到曲线 b 的跃迁可以有两种方式：$a\to b\to b$（接近时有 $1\to1'$ 跃迁，分开时分子留在 $1'2$ 曲线上），或者 $a\to a\to b$（接近时 $1\to2'$，分开时 $2'\to2$）. 因此所求的跃迁几率为

$$w=2|b(\infty)|^2[1-|b(\infty)|^2], \tag{90.15}$$

式中引用了这样的事实，即通过 $r=r_0$ 点的跃迁几率当然和运动方向无关.

$b(\infty)$的值可以用§53中描述的方法求出，不必直接应用(90.13)式[①]. 为此，我们注意到 $U_a(t)$ 和 $U_b(t)$ 曲线相交于下列虚点：

① §53中，我们假定了过程是完全绝热的，因此求得的几率是指数式小量. 但在目前情形下，当两核就在 r_0 点的邻域内，它们的速度 v 如果不足够小的话，这个条件可能被破坏. 可是，根据§52和§53中的分析可以清楚地看到，只要 $|t|$ 大时具有绝对性，并且有可能只考虑两个能级，对该法本身的可用性而言，只有这两点才是重要的.

$$t_0^{(\pm)}=\pm i\frac{2|V|}{|F_2-F_1|v}\equiv\pm i\tau_0,\qquad(90.16)$$

对很大的负 t 值，(90.14)中的系数 $a(t)$ 具有下列"对时间为准经典"的形式：

$$a(t)=\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}U_a(t)dt\right\}.$$

在 t 复平面上，我们从左实轴出发沿着"准经典"条件总能满足的回线到达右实轴，由于 $U_a<U_b$，所取回线一定在上半平面内绕过 $t_0^{(+)}$ 点(参考 § 53)．$a(t)$ 函数就变成 $b(t)$，而

$$|b(\infty)|^2=\exp\left\{\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\left[\int_{t_1}^{i\tau_0}U_a(t)dt+\int_{i\tau_0}^{t_1}U_b(t)dt\right]\right\}$$

$$=\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\int_{t_1}^{i\tau_0}\Delta U dt\right\},$$

t_1 可取实轴上任一点，例如 $t_1=0$，按(90.12)，我们有

$$\Delta U=\sqrt{(F_2-F_1)^2v^2t^2+4V^2},\qquad(90.17)$$

作替换 $t=i\tau$ 后所求积分变成

$$i\int_0^{\tau_0}\sqrt{4V^2-(F_2-F_1)^2v^2\tau^2}\,d\tau=i\frac{\pi V^2}{v|F_2-F_1|}.$$

由此我们得到跃迁几率的下列最终表式：

$$w=2\exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v|F_2-F_1|}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v|F_2-F_1|}\right)\right]\qquad(90.18)$$

(C. Zener, 1932)．我们可以看出，在两种极限情形下跃迁几率变得很小．当 $V^2\gg\hbar v|F_2-F_1|$ 时，它是一个指数式小量(绝热情形)；当

$$V^2\ll\hbar v|F_2-F_1|,\qquad(90.19)$$

(90.18)变成(90.7)式．由(90.17)式知，$\tau\sim|V|/|F_2-F_1|v$ 是原子核通过交点的"通过时间"相应的频率为 $\omega_\tau\sim1/\tau$，以上两种极限情形能否达到，由 $\hbar\omega_\tau$ 和该问题中的特征能量 $|V|$ 之间的关系来确定．

最后，我们来考虑一个类似于预离解的现象，称为双原子分子光谱中的微扰. 如果有两个分立的分子能级 E_1 和 E_2，对应于两个相交的电子谱项，彼此靠得很近，那么这两个电子态之间的跃迁可能性会引起能级的位移. 根据微扰论的一般公式(79.4)，位移能级的表式为

$$\frac{E_1+E_2}{2}\pm\sqrt{\left(\frac{E_1-E_2}{2}\right)^2+|V_{12N}|^2}, \tag{90.20}$$

式中的 V_{12N} 是分子态 1 和 2 之间跃迁的微扰矩阵元；矩阵元 V_{11N} 和 V_{22N} 显然已包括在 E_1 和 E_2 内. 由上式可知，这两个能级背向移动而分开(高能级上升另一能级下降). 差值 $|E_1-E_2|$ 愈小位移量则愈大.

矩阵元 V_{12N} 的计算方法是和确定第二类碰撞的几率所用的方法相同. 唯一的差别是，现在的波函数 χ_{N1} 和 χ_{N2} 都属于分立谱，因此都必须归一化为 1. 根据(48.3)式我们有

$$\chi_{N1}=\sqrt{\frac{2\omega_1}{\pi v_1}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r}p_1dr-\frac{\pi}{4}\right),$$

对 χ_{N2} 有类似的式子. 与(90.3)到(90.5)诸式比较后可知，目前考虑的矩阵元 V_{12N} 与两次通过交点时的那个跃迁几率 w 之间具有下列关系：

$$|V_{12N}|^2=w\frac{\hbar\omega_1}{2\pi}\frac{\hbar\omega_2}{2\pi}. \tag{90.21}$$

例 题

1. 试求第二类碰撞的总截面并把它表为相碰原子动能 E 的函数，跃迁是由自旋轨道作用引起的(朗道，1932).

解 考虑到核运动的准经典性，可引入**碰撞参量** ρ 的概念(ρ 即不考虑原子核的相互作用时入射原子核的偏射距离)，并把有效截面 $d\sigma$ 定义为"靶面积"$2\pi\rho d\rho$ 与每次碰撞时的跃迁几率 $w(\rho)$ 的乘积(参考《力学》，§18). 对

ρ 积分后即得总截面 σ.

对于自旋-轨道作用，矩阵元 $V(r)$ 与相碰原子的角动量M无关. 我们把曲线交点 $r=r_0$ 处的速度 v 写成下列形式:

$$v=\sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E-U-\frac{M^2}{2\mu r_0^2}\right)}=\sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E-U-\frac{\rho^2 E}{r_0^2}\right)},$$

其中的U是 U_1 和 U_2 在交点处的公共值, μ 是两原子的折合质量, 角动量 $M=\mu\rho v_\infty$, v_∞ 是原子相距无穷远时的相对速度. 选择能量的零点, 使得初态中原子的相互作用能量在无穷远处等于零, 此时有 $E=\mu v_\infty^2/2$. 代入(90.7)式得:

$$d\sigma=2\pi\rho d\rho w=\frac{8\pi^2V^2}{\hbar|F_2-F_1|}\frac{\rho d\rho}{\sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E-U-\frac{\rho^2E}{r_0^2}\right)}}.$$

对 $d\rho$ 的积分应从零开始到速度 v 等于零时的 ρ 值为止. 结果得:

$$\sigma=\frac{4\sqrt{2\mu}\,\pi^2V^2r_0^2}{\hbar|F_2-F_1|}\,\frac{\sqrt{E-U}}{E}.$$

2. 同上题, 但跃迁是由分子转动与轨道角动量间的相互作用引起的(朗道, 1932).

解 矩阵元V是 $V(r)=MD/\mu r^2$ 的形式, 其中的 $D(r)$是电子轨道角动量的矩阵元. 应用和题 1 相同的方法, 得:

$$\sigma=\frac{16\sqrt{2}\,\pi^2D^2}{3\hbar\sqrt{\mu}\,|F_2-F_1|}\,\frac{(E-U)^{3/2}}{E}.$$

3. 当能量E接近于交点处的势能值 U_J 时, 求跃迁几率.

解 当 $E-U_J$ 值很小时, (90.7)式不能适用, 由于交点附近的核速度 v 不能看作常数, 因此不能像推导(90.7)式那样把它拿出积分号外.

交点附近的U_{J1}, U_{J2} 曲线可改成两条直线:

$$U_{J1}=U_J-F_{J1}\xi,\ U_{J2}=U_J-F_{J2}\xi,\ \xi=r-r_0$$

这个区域内的波函数 χ_{N1} 和χ_{N2}就是均匀场中一维运动的波函数(§24). 为计算方便, 我们采用动量表象中的波函数. 按能量的 δ 函数归一化后的波函数具有下列形式(见§24 例题):

$$a_2=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar|F_{J2}|}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J2}}\left[(E-U_J)p-\frac{p^3}{6\mu}\right]\right\},$$

乘以$\sqrt{2\pi\hbar}$后, 可得按入射波和反射波的单位流密度归一化的波函数:

$$a_1=\frac{1}{\sqrt{|F_{J1}|}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J1}}\left[(E-U_J)p-\frac{p^3}{6\mu}\right]\right\},$$

积分时，微扰能(矩阵元)V 又有可能拿到积分号外，并用它在交点处的值来代替：

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}\left|V\int_{-\infty}^{+\infty}a_1a_2^*dp\right|^2.$$

结果得：

$$w=\frac{4\pi V^2(2\mu)^{2/3}}{\hbar^{4/3}(F_{J1}F_{J2})^{1/3}(F_{J2}-F_{J1})^{2/3}}\Phi^2\left[-(E-U_J)\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{F_{J2}}-\frac{1}{F_{J1}}\right)^{2/3}\right],$$

式中的 $\Phi(\xi)$ 是艾里函数（见数学附录 § b）．当 $E-U_J$ 很大时上式变成(90.7)式．

4．试求一个氢原子和一个氢离子(质子)远而慢的碰撞(即相对速度 $v\ll 1$)中的电荷交换几率(О. Б. Фирсов, 1951)．[①]

解 我们把 $H+H^+$ 系统看作一个电离氢分子(见 § 81 题)，电荷交换是由于电子从核 1 处的 ψ_1 态过渡到核 2 附近的 ψ_2 态．即便原子核是静止的，这些态都不是定态．定态为

$$\psi_{g,u}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\pm\psi_2).$$

它们的能量 $U_{g,u}(R)$ 是核距离 R 的函数．当核作给定的慢运动（看作经典运动)时，这些能量是时间的缓变函数，波函数对时间的依赖关系由“对时间的准经典”因子给出(对照 § 53)：

$$\exp(-i\int U_{g,u}(t)dt).$$

$t\to-\infty$时等于 ψ_1 的那个叠加态为

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_g\exp\left(-i\int_{-\infty}^{t}U_gdt\right)+\psi_u\exp\left(-i\int_{-\infty}^{t}U_udt\right)\right].$$

$t\to\infty$ 时，上式呈 $c_1\psi_1+c_2\psi_2$ 线性组合形式，电荷交换几率为 $w=|c_2|^2$．简单计算后得

$$w=\sin^2\eta,\quad \eta=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}(U_u-U_g)dt.$$

① 本题用原子单位

在碰撞参量 ρ 很大（同时速度 v 够慢）的碰撞中，核运动可以假定在 $R=\sqrt{\rho^2+v^2t^2}$ 的一条直线上，$R\gg1$ 时的差值 U_u-U_g 已由 § 81 例题中(4)式给出，此时

$$\eta=\frac{4}{v}\int_{\rho}^{\infty}\frac{R^2e^{-R-1}}{\sqrt{R^2-\rho^2}}dR,$$

$\rho\gg1$ 时，这个积分中 R 值的重要区域位于积分下限附近。令 $R=\rho(1+x)$，我们得

$$\eta\approx\frac{2\sqrt{2}}{ev}\rho^2e^{-\rho}\int_0^{\infty}\frac{e^{-\rho x}}{\sqrt{x}}dx$$

$$=\frac{2\sqrt{2\pi}}{ev}\rho^{3/2}e^{-\rho}.$$

第十二章　对称性理论

§91　对称变换

多原子分子中的谱项分类，和双原子分子中一样，与其对称性密切相关. 因此，我们先来考察一下一个分子所能具有的各种对称型式.

一个物体的对称性，是由使该物体保持不变的所有的变换确定的，这样的变换称为**对称变换**. 每一个可能的对称变换，可以表成三种基本变换中的一种或一种以上的组合. 这三种本质不同的变换型式是：物体绕某轴转过某一给定角的**旋转**，对某一平面的**反射**，以及把物体移动某一距离的**平移**. 其中最后一种显然只能适用于无限介质(晶格)，一个有限大小的物体(特别是，一个分子)只能对旋转和反射具有对称性.

如果物体绕某轴转过 $2\pi/n$ 角后不变，该轴就称为 **n 阶对称轴**，n 可取任一整数值：$n=2,3,\cdots$. $n=1$ 相当于转过 2π 角，也就是零度，它相当于一个恒等变换，我们用记号 C_n 代表绕某一给定轴转过 $2\pi/n$ 角的操作. 把这个操作重复进行两次，三次，…，我们得到转过 $2(2\pi/n)$，$3(2\pi/n)$，…角，它们也能使物体保持不变，这些旋转可以记作 $C_n^2, C_n^3, \cdots$，如果 p 能除尽 n，显然有

$$C_n^p = C_{n/p},\tag{91.1}$$

特别是旋转 n 次以后，我们又回到原位，即实行一次恒等变换，后者习惯上记作 E，我们可写成

$$C_n^n = E.\tag{91.2}$$

如果物体对某一平面反射后与原先重合，这个平面就称为**对称平面**，我们用记号σ代表对平面的反射操作，对同一平面的两次反射显然等于一个恒等变换：

$$\sigma^2 = E. \tag{91.3}$$

这两个变换（旋转和反射）的同时运用给出所谓**旋转-反射轴**，具有一个n阶旋转-反射轴的物体，先绕该轴转过$2\pi/n$角再对垂直于该轴的一个平面反射一次（图 32）后与原先重合，很易看出，仅当n为偶数时它才是一种新的对称型式．因为如果n是奇数，把旋转-反射变换重复n次，就等价于对该轴垂直平面的一次反射（因为旋转角为2π角，对同一平面的奇数次反射等于一次反射）．再把这个变换重复n次，结果就把这个旋转-反射轴化成一个n阶对称轴和垂直于该轴的一个独立对称平面．但如n是偶数，旋转-反射变换重复n次就使物体回复原位．

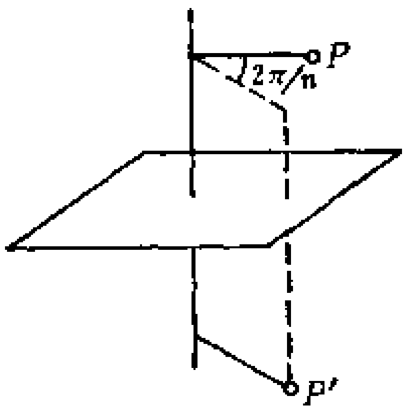


图 32

我们用记号S_n代表旋转-反射变换．用σ_h代表对垂直于所给轴的一个平面进行的反射，按定义可写成

$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n, \tag{91.4}$$

其中C_n和σ_h的操作次序显然对结果无影响．

二阶旋转-反射轴是一个重要的特例，很易看出，转过π角后再对垂直于转轴的平面反射一次就是一个反演变换，此时物体上的一个P点变换到PO延线上的P'点，并且OP等于OP'，O点为转轴和平面的交点．具有这种变换对称性的物体，称为具有**对称中心**的物体．

我们用记号I代表反演操作，故有

$$I \equiv S_2 = C_2\sigma_h. \tag{91.5}$$

显然还有 $I\sigma_h = C_2$, $IC_2 = \sigma_h$，换句话说，一个两阶轴、一个垂直于该轴的对称平面以及它们交点处的一个对称中心三者是相互依赖的：只要存在其中的任意两个，第三个也就自动出现.

现在来指出旋转和反射的若干纯几何学性质，这些性质有助于对物体对称性的研究.

转轴交于某点的两个旋转的乘积，等价于绕第三轴的一个旋转，此轴也通过该交点. 对两个相交平面的两次反射等价于一个旋转，其转轴显然就是这两个平面的交线，其转角很易用简单的几何作图法求出，它等于两平面夹角的两倍. 如果用 $C(\varphi)$ 代表转角为 φ 的绕轴旋转，用记号 σ_v 和 σ'_v 代表① 对通过该轴的两个平面进行的反射，以上的说法即可写成：

$$\sigma_v\sigma'_v = C(2\varphi), \tag{91.6}$$

式中的 φ 是两平面的夹角. 必须注意的是，上式中两个反射的乘积次序并不是无所谓的：$\sigma_v\sigma'_v$ 变换给出的旋转方向是从 σ'_v 面到 σ_v 面，乘积次序对调后给出的旋转具有相反的方向. 对(91.6)式左乘 σ_v 后得

$$\sigma'_v = \sigma_v C(2\varphi). \tag{91.7}$$

换句话说，旋转操作后再对通过转轴的一个平面反射一次，等价于对另一平面的反射，并且这个反射面和前一平面的夹角等于转角的一半. 由此可知，一个两阶对称轴和通过该轴的两个正交对称面是彼此相关的：只要存在其中的两个，第三个也一定存在.

现在来指出，转角为 π 转轴(图 33 中的 Oa 和 Ob)相交成角 φ 的两个旋转，它们的乘积等价于转角为 2φ 转轴垂直于前两轴（图 33 中的 PP'）的一个旋转. 变换的结果仍等于一个旋转是很明显

①通常用下标 v 代表对通过某一给定轴的一个平面（"竖直"面）所进行的反射，用下标 h 代表对垂直于该轴的一个平面（"水平"面）所进行的反射。

的；经过第一个旋转（绕 Oa 轴）后 P 点变到 P' 点，再经第二个旋转（绕 Ob 轴）后它又回到原位．这就意味着 PP' 直线保持不动，因而是一个转轴．为了求出转角，只要注意到 Oa 轴在第一旋转中保持不动，而经第二旋转后它变到 Oa' 位置，Oa' 和 Oa 的夹角为 2φ．用同样的方法还可证明，以上两个变换的操作次序对调后所得的旋转具有相反的方向．

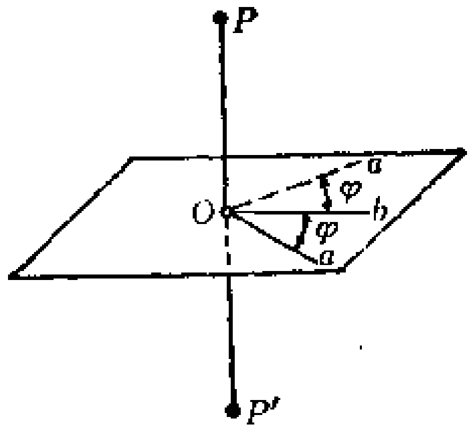


图 33

一般讲来两个逐次变换的结果和它们的操作次序有关，但对某些情形也可和操作次序无关：这两个变换是对易的．以下几种情形就是可对易的变换：

（1）绕同一轴的两个旋转；

（2）对正交平面的两个反射（等价于绕其交线旋转 π 角）；

（3）转角为 π 转轴彼此正交的两个旋转（等价于绕第三个正交轴旋转 π 角）；

（4）一次旋转以及对垂直于转轴的平面所作的一次反射；

（5）任一旋转（或反射）以及对转轴上（或反射平面上）一个点所作的一次反演．这是根据（1）和（4）得到的．

§92 变 换 群

一个给定物体的所有对称变换的集合，称为该物体的**对称变换群**（或者简称为**对称群**）．以上所讲的变换都是指物体的几何变换．但在量子力学的应用中，最好把这些对称变换看作是使该系统的哈密顿量保持不变的各种坐标变换．很明显，如果一个系统经过某一旋转或反射后保持不变，那么它所对应的坐标变换也不

会改变该系统的薛定谔方程. 因此我们所讲的变换群将是这样的，它使所给的薛定谔方程保持不变①.

对称群的研究最好是利用**群论**这一数学工具，它的要点将在下面加以说明. 我们先研究含有限多个变换的那种群（称为**有限群**）. 组成该群的每一个变换称为该群的一个**群元素**.

对称群具有以下几点重要性质. 所有的群都含有一个**恒等变换** E（称为该群的**单位元素**）. 一个群中的元素可以彼此"**相乘**"，两个(或两个以上)变换的**乘积**是指这些变换相继施行后所得的最终结果. 显然，一个群中任意两元素的乘积仍为该群中的一个元素. 对于元素的乘法，结合律成立：$(AB)C=A(BC)$，其中的 A、B、C 是同一群中的三个元素. 但是乘法对易律不一定成立：一般讲来，$AB\neq BA$. 对群中的每一元素 A，在同一群中还存在着它的"**逆**"元素 A^{-1}(**逆变换**)，满足 $AA^{-1}=E$. 在某些情形下，一个元素有可能等于它的逆元素，特别是 $E^{-1}=E$. 互逆元素 A 和 A^{-1} 显然是对易的.

两元素乘积 AB 的逆元素为

$$(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}.$$

更多个元素的连乘积也有类似的式子，应用乘法结合律进行相乘后，很易证明这一点.

---

① 采用这种观点后不但能包括此处所讲的各种旋转和反射群，而且还能包括保持薛定谔方程不变的其它变换型式. 其中包括所考虑系统(分子或原子)中同类粒子间的坐标置换. 一个给定系统中同类粒子间所有可能的各种置换的集合，称为该系统的置换群(我们已经在 § 63 中碰到过). 以下所讲的群的一般性质对置换群讲来也是适用的，但是我们不准备在这里详述此群.

关于本章所用的记号问题，需作下列说明. 对称变换实质上都是算符，它和全书所讲的算符是一样的. 因此照例要在它的字母上加一个"∧"号. 我们并没有加上这种记号，是由于省略后不会在本章中引起误会，同时和习用的记法相一致. 根据同一理由，我们以习用符号 E 代表恒等变换，而不用其它各章中所用的符号 1. 最后，反演算符在本章中记作 I，而不用 § 30 中的 P，尽管后者在量子力学新近文献中是常用的.

如果所有的群元素全都对易，这样的群称为**阿贝耳群**(或**交换群**). 交换群的一个特例就是**循环群**. 循环群是指这样的一个群，它的所有元素可以表为一个群元素的各个逐次乘幂，也就是由下列诸元素组成的群:

$$A, A^2, A^3, \cdots\cdots, A^n = E,$$

n 是某一整数.

设$\boldsymbol{G}$为某一群①，如果可以从中取出一组元素$\boldsymbol{H}$，使得$\boldsymbol{H}$本身也组成一个群，那么群$\boldsymbol{H}$就称为群$\boldsymbol{G}$的一个**子群**. 同一个群元素可以出现在群$\boldsymbol{G}$的不同子群中.

取出群中的任一元素A进行逐次自乘后，最后可以得到单位元素(因为该群的元素总数是有限的). 如果n是满足$A^n=E$的最小整数，则n称为**元素A的阶**，同时元素集合$A, A^2, \cdots\cdots A^n=E$称为$A$的**周期**. 这个周期记作$\{A\}$，它本身是一个群，也就是原群的一个子群并且是一个循环子群.

要判断所给的一个群元素集合是不是一个子群，只要看一下该集合中任意两个元素相乘后是不是仍为该集合中的一个元素就可以了. 事实上，如果该集合是一个子群，集合中每一个A元素和它们的所有自乘幂包括A^{n-1}(n是元素的阶)在内都应属于该集合，其中的A^{n-1}就是A的逆元素(因为$A^{n-1}A=A^n=E$); 单位元素显然也在该集合中.

群的元素总数称为该群的阶. 很易证明，子群的阶是整群的阶的一个整因子. 为此，我们来考虑群$\boldsymbol{G}$的一个子群$\boldsymbol{H}$，并令G_1为群$\boldsymbol{G}$中不属于$\boldsymbol{H}$的某一元素. 用G_1乘(假定为右乘)$\boldsymbol{H}$中的所有元素，我们得到一组元素(称为右陪集)记作$\boldsymbol{H}G_1$. 这个陪集中的所有元素显然都属于群$\boldsymbol{G}$. 但是没有一个元素属于$\boldsymbol{H}$，因为如果对

① 我们用黑斜体拉丁字母代表群.

$\boldsymbol{H}$中的任意两个元素 H_a 和 H_b 有 $H_aG_1=H_b$，就有 $G_1=H_a^{-1}H_b$，这就是说，G_1 也将属于子群$\boldsymbol{H}$，这是和假设矛盾的．同理可以证明，如果 G_2 是$\boldsymbol{G}$中不属于$\boldsymbol{H}$和$\boldsymbol{HG_1}$ 的一个元素，则陪集$\boldsymbol{HG_2}$ 中的所有元素不能属于$\boldsymbol{H}$和$\boldsymbol{HG_1}$．继续施行这种手续，最后可把有限群$\boldsymbol{G}$中的所有元素全部分尽．所有的元素被分成以下诸陪集（$\boldsymbol{G}$中$\boldsymbol{H}$的各个**陪集**）：

$$\boldsymbol{H}, \boldsymbol{HG_1}, \boldsymbol{HG_2}, \cdots\cdots, \boldsymbol{HG_m},$$

每一个陪集含有 h 个元素，h 是子群$\boldsymbol{H}$的阶．由此可见，群$\boldsymbol{G}$的阶 g 为 $g=hm$，定理得证．整数 $m=g/h$ 称为群$\boldsymbol{G}$中子群$\boldsymbol{H}$的**指数**．

如果群的阶数是一个质数，根据上述定理立刻可知这样的群不存在任何子群(除非是E或该群本身)．这个定理的逆命题也是成立的：凡是不存在子群的一个群一定是质数阶并且一定是一个循环群(否则元素的周期将是它的子群)．

现在来引进**共轭元素**这一重要概念．两个元素A和B称为相互共轭的，如果

$$A=CBC^{-1},$$

式中的C也是该群中的一个元素．上式右乘C并左乘C^{-1}后即得逆式 $B=C^{-1}AC$．共轭元素的一个重要特性是，如果A共轭于B以及B共轭于C，就有A共轭于C，因从$B=P^{-1}AP$ 和 $C=Q^{-1}BQ$(P和Q都是该群的元素)出发，可得 $C=(PQ)^{-1}A(PQ)$．由于这一点，我们可以讲到由群中的相互共轭元素所组成的一个集合，这样的集合称为该群的一个**共轭元素类**(或简称**类**)．每一个类完全由该类中的任一个元素A所确定：给出A后即可作乘积GAG^{-1}，并令G依次地等于该群中的各个元素，即可得出A的整个共轭元素类(当然，这个办法可能使该类中的每个元素得出好几遍)．因此我们可以把整个群分成若干个类，每一个群元素显然只能属于其中的一个类．群的单位元素本身自成一类，因为对于该群中的所

有元素，都有 $GEG^{-1}=E$. 如果是一个变换群，每一元素都自成一类，因为按定义，所有的群元素彼此对易，每一个元素只能和自己共轭从而自成一类。要强调的是，群的类(这个类不是 E)根本不是该群的子群，从它不含单位元素这一点就可以看出来。

同一类中的所有元素具有相同的阶. 实际上，如果 n 是 A 元素的阶 (因而有 $A^n=E$)，那么对它的共轭元素 $B=CAC^{-1}$ 就有 $(CAC^{-1})^n=CA^nC^{-1}=E$.

设$\boldsymbol{H}$为群$\boldsymbol{G}$的一个子群，G_1 为$\boldsymbol{G}$中不属于$\boldsymbol{H}$的一个元素. 很易证明，$G_1\boldsymbol{H}G_1^{-1}$ 这一组元素具有群的一切特性，因而也是$\boldsymbol{G}$的一个子群. $\boldsymbol{H}$和 $G_1\boldsymbol{H}G_1^{-1}$ 这两个子群称为是**共轭**的：一个群中的每个元素和另一群中的一个元素相共轭. 采取各种不同的 G_1，我们得到一系列共轭的子群，其中可能有一部分是彼此重合的. 也可能发生这样的情形，凡和$\boldsymbol{H}$共轭的子群都和$\boldsymbol{H}$重合. 这种情形下的$\boldsymbol{H}$称为群$\boldsymbol{G}$的一个**正规子群**或**不变子群**. 例如交换群的每个子群显然都是它的正规子群.

我们来考虑一个具有 n 个元素 A, A', A'', ……的群$\boldsymbol{A}$，还有一个具有 m 个元素 B, B', B'', ……的群$\boldsymbol{B}$，并且假定$\boldsymbol{A}$的所有元素(除了单位元素E外)都不同于$\boldsymbol{B}$的元素但和$\boldsymbol{B}$的元素相对易. 如果把群$\boldsymbol{A}$的每个元素和群$\boldsymbol{B}$的每个元素相乘起来，可以得到 nm 个元素，它们也组成一个群. 实际上，其中的任意两个元素相乘后 $AB\cdot A'B'=AA'\cdot BB'=A''B''$ 仍为其中的一个元素. 所得的 nm 阶群记作 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$，并称为群$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的**直积**.

最后来介绍群的**同构**概念. 两个同阶的群$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$，如果在双方的元素间可以建立起某种一一对应关系，使得元素 A 对应于元素 B 以及元素 A' 对应于元素 B' 时，就有元素 $A''=AA'$ 对应于元素 $B''=BB'$，则这两个群就称为同构的. 这样的两个群从抽象观点看来显然具有相同的性质，尽管它们的元素具有不同的实际

含义。

§ 93 点 群

有限大物体(例如一个分子)的对称群必须是这样的，该物体上至少要有一个点对群中的任一变换都保持不变. 换句话说，一个分子的所有对称轴和所有对称平面至少要有一个公共交点. 实际上，绕两个不相交轴的逐次旋转或者对两个不相交平面的逐次反射都能使物体发生位移，从而不能使该物体与原先重合. 具有以上性质的对称群就称为**点群**.

在构造点群的各种可能类型之前，我们先介绍一个简单的几何手续，以便对一个群的元素进行分类. 设 Oa 为某一轴线，A 为绕该轴旋转某个定角的一个群元素. 并设 G 为同一群中的一个变换(旋转或反射)，它把 Oa 轴变到 Ob 位置. 现在来证明 $B=GAG^{-1}$ 元素相当于绕 Ob 轴的一个旋转，它的转角等于 A 元素绕 Oa 轴的转角. 为此，可以考虑 GAG^{-1} 变换作用于 Ob 轴本身的结果. G 的逆变换 G^{-1} 先把 Ob 轴变到 Oa 位置，下一步的 A 变换使该轴保持不动，最后的 G 变换又使该轴回到原来位置. 最后结果是 Ob 轴保持不变，因而 B 变换就是绕该轴的一个旋转，由于 A 和 B 属于同一共轭元素类，具有相同的阶，这就意味着它们的转角相同.

由此得出结论，转角相同的两个旋转是属于同一类的，如果该群中存在一个元素能把一个转轴变到另一个转轴的话，用同样方法还可以证明，对不同平面的两个反射是属于同一类的，如果该群中存在一个变换能把一个平面变到另一个平面的话，至于那些可以相互变换的对称轴或对称平面，则称为**等价的**.

以上所讲的两个旋转如果是绕同一轴的，还需作某些补充说明，设 $C_n^k(k=1,2,\cdots n-1)$ 是绕某一 n 阶对称轴的各个旋转元素，C_n^k 的逆元素 $C_n^{-k}=C_n^{n-k}$ 等于绕同一方向转过 $(n-k)(2\pi/n)$ 角，

也等于逆向转过 $2k\pi/n$角．如果该群中存在一个绕其垂直轴旋转 π 角的变换(这个变换能使 n 阶轴反向)，那么根据上段所讲的一般规则，C_n^k 和 C_n^{-k}将属于同类．对垂直于该轴的平面所作的一次反射 σ_h 也能使该轴(n 阶轴)反向，但是必须注意，这样的反射还能改变旋转的方向．因此 σ_h 的存在并不能使 C_n^k 和 C_n^{-k} 共轭．另一方面，对通过该轴的平面所作的一次反射 σ_v 并不能改变该轴的方向但能改变旋转的方向，因此有 $C_n^{-k}=\sigma_v C_n^k \sigma_v$．如果有这样的对称面存在，$C_n^k$ 和 C_n^{-k}就属于同类．如果转轴和转角相同但旋转方向不同的两个元素是共轭的，该转轴就称为**双向轴**．

点群的分类还常用到下列规则．设$\boldsymbol{G}$是不含反演 I 的群，$\boldsymbol{C}_i$ 是由 I 和E 两个元素组成的群．则直积 $\boldsymbol{G}\times\boldsymbol{C}_i$ 是一个群，它含有两倍于$\boldsymbol{G}$的元素，其中的一半元素等于$\boldsymbol{G}$群的元素，另一半元素是由后者乘以 I 后得到的．由于 I 和点群的任意其它变换都对易，显然群 $\boldsymbol{G}\times\boldsymbol{C}_i$ 具有两倍于$\boldsymbol{G}$的类：$\boldsymbol{G}$群中的每一个类A对应于群 $\boldsymbol{G}\times\boldsymbol{C}_i$ 中A和AI 两个类．特别是，反演 I 总是自成一类．

现在可以历数所有可能的各种点群．我们来构造这些点群，先从最简单的开始然后逐步加入新的对称元素．我们用黑斜体的拉丁字母附上适当的下标代表这些点群．

I. 群 $\boldsymbol{C}_n$

这是最简单的对称型式，它只有一个 n 阶对称轴．$\boldsymbol{C}_n$群就是绕 n 阶轴旋转的群．这个群显然是一个循环群．它的 n 个元素各自形成一类．$\boldsymbol{C}_1$ 群只含恒等变换E，相当于不存在任何对称性的情形．

II. 群 $\boldsymbol{S}_{2n}$

$\boldsymbol{S}_{2n}$ 群是绕一个 $2n$(偶数) 阶旋转-反射轴的旋转反射群．它含有 $2n$ 个元素并且显然是一个循环群．特别是 $\boldsymbol{S}_2$ 群，它只含 E 和 I 两个元素，这个群又记作 $\boldsymbol{C}_i$．要指出的是，如果群的阶数取

$2n=4p+2$ 的形式，元素中就含有反演，因为 $(S_{4p+2})^{2p+1}=c_2\sigma_h=I$. 这样的群可以写成直积形式: $\boldsymbol{S}_{4p+2}=\boldsymbol{C}_{2p+1}\times\boldsymbol{C}_i$，也记作 $\boldsymbol{C}_{2p+1,i}$.

III. 群 $\boldsymbol{C}_{nh}$

这种群是由一个 n 阶对称轴加进一个垂直于它的对称平面后得到的. $\boldsymbol{C}_{nh}$ 群含有 $2n$ 个元素: 其中有 $\boldsymbol{C}_n$ 群的 n 个旋转以及 n 个旋转-反射变换 $C_n^k\sigma_h, k=1,2,\cdots n$ (其中包括反射 $C_n^n\sigma_h=\sigma_h$). 这个群的所有元素是对易的，即它是一个交换群，它的类数等于元素数. 如果 n 为偶数 ($n=2p$)，这个群含有一个对称中心 (因为 $C_{2p}^p\sigma_h=C_2\sigma_h=I$)。最简单的群 $\boldsymbol{C}_{1h}$ 只含 E 和 σ_h 两个元素，它又记作 $\boldsymbol{C}_s$.

IV. 群 $\boldsymbol{C}_{nv}$

如果一个n阶对称轴再加进一个通过该轴的对称平面，就会自动地得出另外 $n-1$ 个通过该轴的夹角为 π/n 的对称平面 [根据 § 91 中所讲的几何定理 (91.7)①]. 由此而得的群 $\boldsymbol{C}_{nv}$ 含有 $2n$ 个元素: 绕 n 阶轴的 n 个旋转以及对竖直面的 n 个反射 σ_v. 图 34 中画出了 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 群和 $\boldsymbol{C}_{4v}$ 群的对称平面和对称轴线.

确定其类时，我们注意到，由于存在着通过轴线的对称平面，这个轴是双向的. 群元素在各类中的具体分布取决于 n 是偶数还是奇数.

如果 n 是奇数 ($n=2p+1$)，每一个平面经过逐次的旋转 C_{2p+1} 后可以依次地变到其它的 $2p$ 个平面，因此所有的对称平面都是等价的，对它们的反射属于同一类. 绕轴的旋转中除了恒等变换外共有 $2p$ 个操作并且成对地共轭. 所以它们组成 p 个类，每类有两

---

① 很易证明，有限群中两个对称平面的夹角不可能不等于 2π 的一个有理分式. 否则的话，这种对称面进行无限反复的相互反射后，就会得到无限多个相交于同一轴线的对称平面. 换句话说，只要存在两个这样的平面，就会导致整个的轴对称.

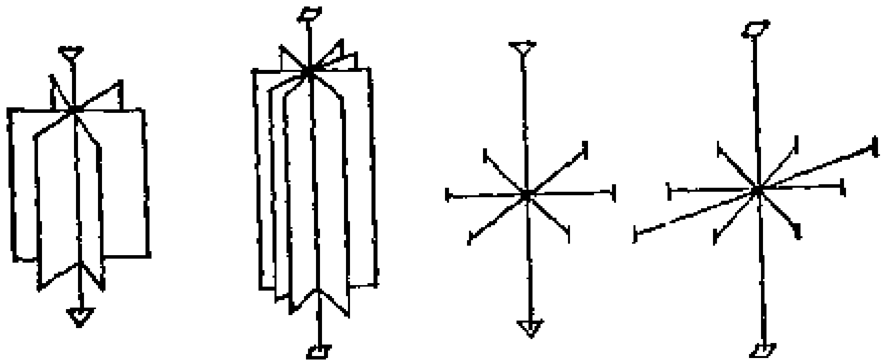


图 34

个元素 (C_{2p+1}^k 和 $C_{2p+1}^{-k}, k=1,2,\cdots p$). 此外 E 自成一类. 因此总共有 $p+2$ 类.

如果 n 是偶数($n=2p$), 逐次旋转 C_{2p} 只能使相间平面相互变换, 两个相邻平面无法相互变换. 因而存在两组等价面, 每组有 p 个, 相应地就有两个类, 每个类有 p 个元素(反射元素). 在绕轴的旋转中, $C_{2p}^{2p}=E$ 和 $C_{2p}^p=C_2$ 各自组成一类, 其余的 $2p-2$ 个旋转成对地共轭并给出 $p-1$ 类, 每类有两个元素. 因此群 $\boldsymbol{C}_{2p,v}$ 共有 $p+3$ 类.

V. 群 $\boldsymbol{D}_n$

一个 n 阶对称轴如果再加进一个垂直于它的二阶对称轴, 就会自动地产生 $n-1$ 个另外的二阶对称轴, 因此共有 n 个夹角为 π/n 的二阶水平轴. 结果所得的群 $\boldsymbol{D}_n$ 含有 $2n$ 个元素: 绕 n 阶轴的 n 个旋转以及绕水平轴转 π 角的 n 个旋转(我们用 U_2 代表这种旋转, 保留 C_2 代表绕竖直轴转 π 角的旋转). 作为例子, 图 34 画出了群 $\boldsymbol{D}_3$ 和 $\boldsymbol{D}_4$ 的对称轴系.

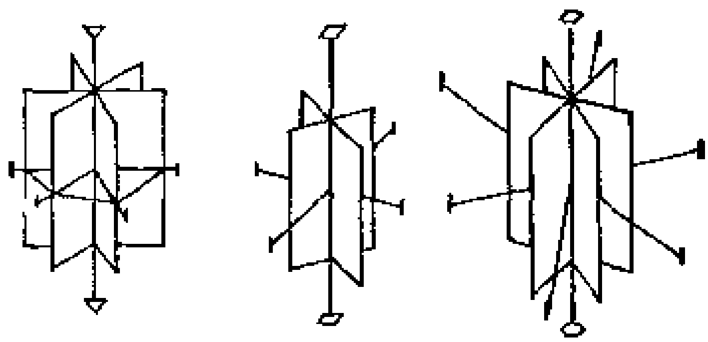
和情形 IV 一样, 我们可以证明 n 阶轴是一个双向轴. 当 n 是奇数时, 所有的二阶水平轴都是等价的; 当 n 是偶数时, 它们组成两个不等价的集合. 因此群 $\boldsymbol{D}_{2p}$ 共有 $p+3$ 类: E, 2 个 U_2 类每

类含有 p 个旋转 U_2，旋转 C_2，还有 $p-1$ 类每类含有两个绕竖直轴的旋转. 另一方面，群 $\boldsymbol{D}_{2p+1}$ 却有 $p+2$ 类：$\boldsymbol{E}$，$2p+1$ 个旋转 U_2，还有 p 类每类含有绕竖直轴的两个旋转.

群 $\boldsymbol{D}_2$ 是一个重要的特例. 它的对称轴系是由三个相互正交的二阶轴组成的. 这个群也记作 $\boldsymbol{V}$.

VI 群 $\boldsymbol{D}_{nh}$

如果在群 $\boldsymbol{D}_n$ 的轴系中再加进一个水平对称面通过 n 个二阶轴，就会自动地出现 n 个竖直平面，每个平面通过竖直轴和一个水平轴. 由此而得的 $\boldsymbol{D}_{nh}$ 群含有 $4n$ 个元素：除了 $\boldsymbol{D}_n$ 群的 $2n$ 个元素外还有 n 个反射 σ_v 和 n 个旋转-反射变换 $C_n^k\sigma_h$. 图 35 中画出了 $\boldsymbol{D}_{3h}$ 群的对称轴和对称面.



D_{3h}　　D_{2d}　　D_{3d}

图 35

反射 σ_h 和此群的所有其它元素都对易，因此可把 $\boldsymbol{D}_{nh}$ 写作直积 $\boldsymbol{D}_{nh}=\boldsymbol{D}_n\times\boldsymbol{C}_s$，其中的 $\boldsymbol{C}_s$ 是由 E 和 σ_h 两个元素组成的群. 当 n 为偶数时，群元素中含有反演操作，因此还可写成 $\boldsymbol{D}_{2p,h}=\boldsymbol{D}_{2p}\times\boldsymbol{C}_i$.

由此可知，$\boldsymbol{D}_{nh}$ 群的类数两倍于 $\boldsymbol{D}_n$ 群的类数. 其中的一半和 $\boldsymbol{D}_n$ 群的类相同(绕轴旋转)，其余的一半是由前者乘以 σ_h 后得到的. 对竖直面的反射 σ_v 都属于一类(如果 n 是奇数) 或者组成两类 (如果 n 是偶数). 旋转-反射变换 $\sigma_hC_n^k$ 和 $\sigma_hC_n^{-k}$ 成对共轭.

VII. 群 D_{nd}

还可以用另一种方式在 D_n 群的轴系中加进对称平面. 所加进的竖直面通过 n 阶轴并且平分两个相邻二阶水平轴的夹角. 加进这样的一个平面后又会自动产生其它 $n-1$ 个竖直平面. 由此而得的对称平面系和对称轴系确定了群 D_{nd}（图 35 中画出了群 D_{2d} 和群 D_{3d} 的平面系和轴系）.

群 D_{nd} 含有 $4n$ 个元素. 除了群 D_n 的 $2n$ 个元素外, 要加上对竖直面的 n 个反射(记作 σ_d, d 表示"对角"平面)以及具有形式 $G=U_2\sigma_d$ 的 n 个变换. 为了弄清变换 G 的性质, 我们注意到, 根据(91.6)式旋转 U_2 可以表成 $U_2=\sigma_h\sigma_v$ 的形式, 式中的 σ_v 是对通过二阶轴的竖直面的反射. 因此 $G=\sigma_h\sigma_v\sigma_d$（$\sigma_v$ 和 σ_h 变换本身当然不是该群的元素）. 由于 σ_v 和 σ_d 的反射面相交于 n 阶轴, 夹角为 $(2k+1)\pi/2n, k=1, \cdots(n-1)$（由于相邻面的夹角为 $\pi/2n$), 根据(91.6)式就有 $\sigma_v\sigma_d=C_{2n}^{2k+1}$. 因此得 $G=\sigma_h C_{2n}^{2k+1}=S_{2n}^{2k+1}$, 因此这些元素就是绕竖直轴的旋转-反射变换. 由此可见, 这个竖直轴不是一个简单的 n 阶对称轴, 而是一个 $2n$ 阶旋转-反射轴.

对角平面使两个相邻的二阶水平轴相互反射, 故在该群中相邻的二阶轴是等价的(n 是奇数或偶数时都成立). 同理, 所有的对角平面也是等价的. 旋转-反射变换 S_{2n}^{2k+1} 和 S_{2n}^{-2k-1} 成对地共轭①.

把以上的考虑应用到群 $D_{2p,d}$, 我们发现它共有以下的 $2p+3$ 类: E, 绕 n 阶轴的旋转 C_2, 绕 n 阶轴的其余旋转组成的 $p-1$ 类每类含有两个共轭的旋转, $2p$ 个旋转 U_2 组成的一个类, $2p$ 个反射 σ_d 组成的一个类, 还有 p 类每类含有两个旋转-反射变换.

当 n 为奇数时($n=2p+1$), 群元素中含有反演(因为此时有一

---

① 因为

$$\sigma_d S_{2n}^{2k+1}\sigma_d=\sigma_d\sigma_h C_{2n}^{2k+1}\sigma_d=\sigma_h\sigma_d C_{2n}^{2k+1}\sigma_d=\sigma_h C_{2n}^{-2k-1}=S_{2n}^{-2k-1}.$$

个水平轴和一个垂直面正交). 因而可以写成$D_{2p+1,d}=D_{2p+1}\times C_i$, 可见$D_{2p+1,d}$群共有$2p+4$个类，这些类可以由$D_{2p+1}$群的$p+2$个类直接求出.

VIII. 群T(四面体群)

这个群的轴系等于一个正四面体的对称轴系. 它可以由群V的轴系中加进四条三阶斜轴得到，绕三阶斜轴旋转时可使三条二阶轴相互变换. 这套轴系也可利用正立方体表出，三条二阶轴为正立方体三付相对面的面心联线，三阶轴为该立方体的斜对角线. 图 36 中画出了这些轴线在正立方体以及在正四面体中的位置(每种轴线只画出一条).

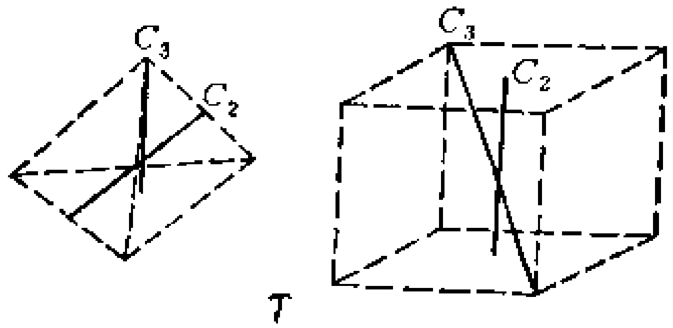


图 36

三条二阶轴是彼此等价的. 四条三阶轴也是等价的，因为它们可以通过C_2旋转而相互易位. 但它们不是双向轴. 由此可知，T群共有 12 个元素分成四类：E, 三个C_2旋转，四个C_3旋转，四个C_3^2旋转.

IX. 群T_d

这个群包括了正四面体的所有对称变换，它的轴系可以从群T轴系中加进对称平面而得到，每一个对称平面通过一条二阶轴和两条三阶轴. 从而使二阶轴变为四阶旋转-反射轴(和D_{2d}中的情形相似). 这套对称系统可简便地用下面的方式表达：三条旋转-反射轴各通过正立方体对面的面心，四条三阶轴是该立方体的斜对角线，六个对称平面各通过该立方体的六付对边(图 37中

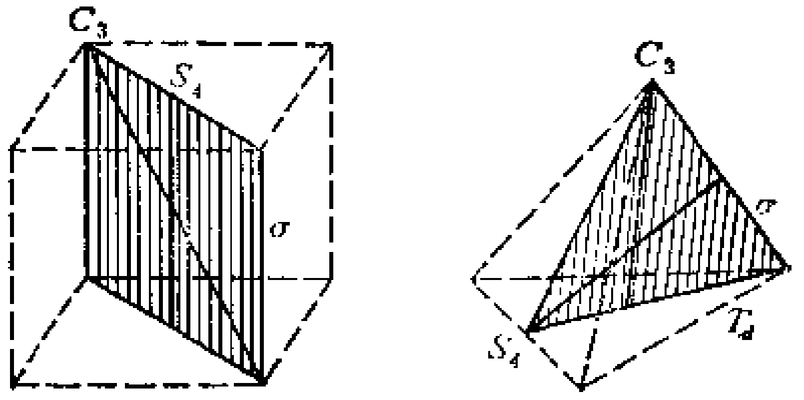


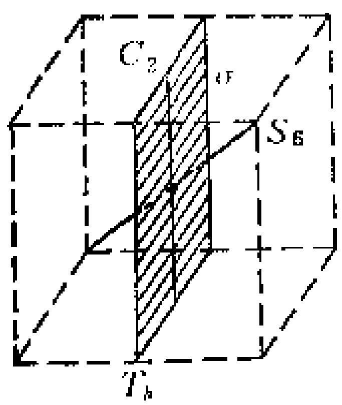
图 37

画出了每种轴线中的一条和一个平面).

由于对称面通过三阶轴，这些轴都是双向轴. 同种的所有轴线和同种的所有平面都是等价的. 因而这个群的 24 个元素分成以下五类：E, 8 个 C_3 和 C_3^2 旋转，6 个对称平面的反射，6 个 S_4 和 S_4^3 旋转-反射变换，3 个 $C_2=S_4^2$ 旋转.

X. 群 T_h

这个群是由群T加进一个对称中心后得到的,即$T_h=T\times C_i$. 结果出现三个相互正交的对称平面，每个平面通过一对二阶轴，并使三阶轴变成六阶旋转-反射轴（图 38 中画出了每种轴线中的一条和一个平面).



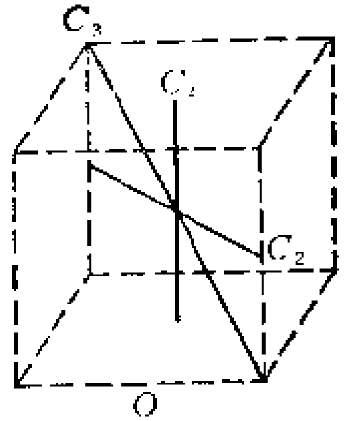


图 38　　图 39

这个群含有 24 个元素并分为 8 类，它们可以从群 $\boldsymbol{T}$ 的类直接求得.

XI. 群 $\boldsymbol{O}$(八面体群)

这个群的轴系是一个正立方体的对称轴系. 计有 3 条四阶轴通过对面的面心, 4 条三阶轴通过对顶角, 6 条二阶轴通过相对的棱的中点(图 39).

很易看出,所有的同阶轴是等价的，而且每个轴都是双向轴. 因此 24 个元素分成以下五类: E, 8 个 C_3 和 C_3^2 旋转, 6 个 C_4 和 C_4^3 旋转, 3 个 C_4^2 旋转, 6 个 C_2 旋转.

XII. 群 $\boldsymbol{O}_h$

这是正立方体所有对称变换所组成的群①. 可从群 $\boldsymbol{O}$ 加进一个对称中心得到: $\boldsymbol{O}_h = \boldsymbol{O} \times \boldsymbol{C}_i$. 群 $\boldsymbol{O}$ 的三阶轴因此变成了六阶旋转-反射轴（正立方体的空间对角线), 此外还出现 6 个对称面,

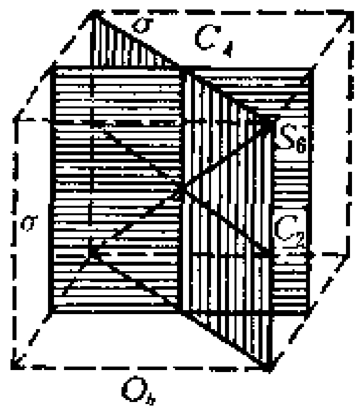


图 40

通过每一付对边, 还有三个平行于立方体各面的平面(图 40). 这个群共有 48 个元素分成 10 类，它们可以从群 $\boldsymbol{O}$ 的类直接求得. 5 个类和群 $\boldsymbol{O}$ 的相同, 其余的 5 类是: I, 8 个 S_6 和 S_6^5 旋转-反射变换， 6 个绕四阶轴的旋转-反射变换 $C_4\sigma_h$ 和 $C_4^3\sigma_h$, 3 个对四阶水平面的反射 σ_h, 6 个对四阶轴垂直面的反射 σ_v.

XIII, XIV, 群 $\boldsymbol{Y}, \boldsymbol{Y}_h$(二十面体群)

这两个群物理上并不重要，因为自然界并不存在这样的分子对称群. 我们就简单地提一下，群 $\boldsymbol{Y}$ 是绕正二十面体（表面为二十个正三角形的凸体)或正十二面体(表面为十二个正五边形的凸

---

① 群 $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{T}_d$, $\boldsymbol{T}_h$, $\boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{O}_h$ 常称为立方体群

体)对称轴系的60个旋转所组成的群,计有6个五阶轴10个三阶轴和15个两阶轴. $\boldsymbol{Y}_h$群是加入对称中心后得到的, $\boldsymbol{Y}_h=\boldsymbol{Y}\times \boldsymbol{C}_i$, 它是以上正多面体的所有对称变换组成的群.

以上列举了元素数为有限的所有类型的点群. 此外尚需考虑元素数为无限的**连续点群**. 它将在§98中加以讨论.

§94 群的表示

我们来考虑任一对称群, 设ψ_1为所考虑物理系统位形空间中的某个坐标单值函数. 在对应于群元素G的坐标变换下, 这个函数变成另一个函数. 考虑到该群中的g个变换(g是该群的阶), 一般讲来可从ψ_1出发得到g个不同的函数. 对于某种ψ_1讲来, 其中的某些函数可能是线性相关的. 结果可以得到f个($f\leqslant g$)线性独立的函数$\psi_1, \psi_2, \cdots\psi_f$, 它们在该群所属的各种变换下变为它们之间的线性组合. 换句话说, G变换的结果使每个ψ_i函数($i=1, 2, \cdots f$)变成下列线性组合:

$$\sum_{k=1}^{f} G_{ki}\psi_k,$$

式中的G_{ki}是一些依赖于变换G的常数. 这些常数的集合组成**变换矩阵**①.

根据上述关系, 我们最好把群元素G看成是作用在函数ψ_i上的算符, 从而可写作:

$$\hat{G}\psi_i=\sum_k G_{ki}\psi_k. \tag{94.1}$$

函数组ψ_i总可以选成是正交归一化的函数组. 此时变换矩阵的概念就和§11中所定义的算符矩阵概念相一致, 它的矩阵元为:

---

① 由于ψ_i函数都是单值的, 该群中的每个元素和一个特定的变换矩阵相对应.

$$G_{ik}=\int\psi_i^*\hat{G}\psi_k dq. \tag{94.2}$$

两个群元素G和H的乘积，对应于矩阵G和矩阵H用通常的矩阵乘法法则(11.12)相乘后所得的矩阵：

$$(GH)_{ik}=\sum_l G_{il}H_{lk}. \tag{94.3}$$

与所有的群元素分别对应的各矩阵的集合，称为该群的一个**表示**．定义这些矩阵时所用的函数$\psi_1,\cdots,\psi_f$称为这个表示的**基组**．这些函数的总数f称为该表示的**维数**．

我们来考虑积分$\int\psi_i^*\psi_k dq$．由于积分延及整个空间，积分值对坐标系的任意旋转或反射显然保持不变，这就是说，对称变换不会破坏基函数的正交归一化性质，从而$\hat{G}$都是幺正算符①（见§12），因此，在以正交归一化函数组为基的一个表示中，代表群元素的矩阵也都是幺正矩阵

假定对函数组$\psi_1,\cdots,\psi_f$施行下列线性幺正变换：

$$\psi_i'=\hat{S}\psi_i, \tag{94.4}$$

所得的新函数组$\psi_1',\cdots,\psi_f'$仍然是正交归一化的（参考§12）②．如果现在取函数组ψ_i'为表示的基组，我们得到一个维数相同的新表示．这种通过基组函数的相互线性变换而得到的表示，称为**等价表示**．这些相互等价的表示显然没有本质的区别．

等价表示的矩阵可以简单地相互表达．根据(12.7)式，算符$\hat{G}$在新表示中的矩阵，等于下列算符在旧表示中的矩阵：

$$\hat{G}'=\hat{S}^{-1}\hat{G}\hat{S}. \tag{94.5}$$

---

① 这个论断中重要的是，积分值或者为零（$i\neq k$时）或者肯定不为零（$i=k$时），因为被积函数$|\psi_i|^2$是正的．

② 按(12.12)式，变换的幺正性使得基组函数的模量平方之和在变换中保持不变．

代表群元素G的矩阵中，对角元素之和(即阵迹)称为它的**特征标**，我们把它记作$\chi(G)$．一个极为重要的结论是，等价表示的矩阵具有相同的特征标（见(12.11)式)．这就显示了利用特征标描述群表示的特殊重要性：它可以立即区别等价的表示和根本不同的表示．以后我们只把不等价的表示称为不同的表示．

如果我们把(94.5)中的S看作一个群元素，它联系着共轭元素G和G'，即可得出这样的结论，在群的任一给定表示中，同类元素的那些矩阵具有相同的特征标．

恒等变换对应于群的单位元E．此元素的矩阵在所有的表示中都是对角的，且对角元素都等于1．因此特征标$\chi(E)$正好等于该表示的维数：

$$\chi(E)=f. \tag{94.6}$$

我们来考虑某一f维的表示．有可能发生这样的情形，经过(94.4)式的适当线性组合以后，它的基函数可以分成若干组，每组分别具有$f_1, f_2, \cdots$个函数($f_1+f_2+\cdots=f$)，当群中的任一元素作用在这些函数上时，各组的函数只能变成本组的各函数的线性组合而不能变成其它组的函数．在这样的情形下，所考虑的表示称为**可约**表示．

另一方面，如果一组基函数不管进行怎样的线性组合，在群元素的作用下它的总数不能分解或减少，由这组函数所给出的表示就称为**不可约**表示．任一可约表示都能分解成为若干个不可约表示．这就是说，经过适当的线性组合以后，它的基函数可以分解成为若干个组，每一组函数在群元素的作用下按某一不可约表示变换．其中若干个不同的组也有可能按同一不可约表示变换．在这种情况下，我们就说可约表示中含有该不可约表示若干次．

不可约表示是群的重要特征，它在群论的所有量子力学应用

中都占有主要地位. 下面给出不可约表示的若干基本性质①.

可以证明，一个群的不等价不可约表示的数目等于该群的类数 r. 我们用不同的号码来区别各种不可约表示的特征标. 群元素 G 在这些表示中的矩阵特征标分别记作 $\chi^{(1)}(G), \chi^{(2)}(G), \cdots, \chi^{(r)}(G)$.

不可约表示的矩阵元满足一系列正交关系. 首先，对于两个不等价的不可约表示，下列关系式成立:

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0, \tag{94.7}$$

式中的 $\alpha \neq \beta$ 区别两个不可约表示，$\sum_G$ 代表对该群的所有元素求和. 对于同一个不可约表示，下式成立:

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\alpha)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{il} \delta_{km}, \tag{94.8}$$

也就是说，只有矩阵元的模量平方和才不等于零:

$$\sum_G |G_{ik}^{(\alpha)}|^2 = \frac{g}{f_\alpha}.$$

(94.7)和(94.8)式可以合并写成下列形式:

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}. \tag{94.9}$$

特别是，从上式出发可求出不可约表示特征标的一个重要的正交关系. (94.9)式两边对 $i=k, l=m$ 的各个值求和后可得

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G)^* = g\delta_{\alpha\beta}, \tag{94.10}$$

$\alpha=\beta$ 时有

$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g.$$

① 这些性质的证明可以在任何一本群论教科书中找到.

这就是说，一个不可约表示的特征标的模量平方和等于该群的阶数. 要注意的是，上式可以作为一个判据，用来判断一个表示是不是不可约表示. 对于一个可约表示，上式右边的和总是大于 g（例如等于 ng，n 是该可约表示中所含的不可约表示数）.

由 (94.10) 式还可得出，两个不可约表示具有相同的特征标不但是这两个表示为等价的必要条件而且也是充分条件.

由于同类元素的特征标相同，(94.10) 的求和中实际上只有 r 个独立项，该式可写成下列形式

$$\sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C)\chi^{(\beta)}(C)^* = g\delta_{\alpha\beta}, \tag{94.11}$$

式中是对该群的 r 个类（用任意符号 C 表示）求和，g_C 是 C 类中元素的个数.

因不可约表示的个数等于类数，r^2 个量 $f_{\alpha C}=\sqrt{g_C/g}\,\chi^{(\alpha)}(C)$ 可以组成一个方矩阵.

根据对第一个下标的正交式

$$\sum_C f_{\alpha C} f^*_{\beta C} = \delta_{\alpha\beta},$$

可以自动得出对第二个下标的正交式

$$\sum_\alpha f_{\alpha C} f^*_{\alpha C'} = \delta_{CC'}.$$

因此除了(94.11)式以外，还有

$$\sum_\alpha \chi^{(\alpha)}(C)\chi^{(\alpha)}(C')^* = \frac{g}{g_C}\delta_{CC'}. \tag{94.12}$$

任一群的各种不可约表示中，总是存在一个平凡的不可约表示，它只有一个基函数，这个函数在群的所有变换下保持不变. 这个一维表示称为**单位表示**，该表示中的所有特征标都等于 1. 如果正交关系(94.10)或(94.11)中有一个是单位表示，则对另一个表示有

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) = \sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) = 0. \tag{94.13}$$

这就是说，对于每一个不可约表示，所有群元素的特征标之和等于零.

根据(94.10)式，我们很易把任一可约表示分解成不可约表示、只要这些表示的特征标是已知的. 设$\chi(G)$为某个f维可约表示的特征标，并令整数$a^{(1)}, a^{(2)}, \cdots, a^{(r)}$分别代表该表示中所含的各个不可约表示的次数，因而有

$$\sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} f_{\beta} = f, \tag{94.14}$$

式中f_β是不可约表示的维数. 特征标$\chi(G)$则可写成

$$\chi(G) = \sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(G). \tag{94.15}$$

上式乘以$\chi^{(\alpha)*}(G)$并对所有的G求和，按(94.10)式得

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_{G} \chi(G) \chi^{(\alpha)}(G)^*. \tag{94.16}$$

我们来考虑一个$f=g$维的表示，它由g个函数$\hat{G}\psi$给出，ψ是坐标的一般函数（因而由ψ所得的g个函数$\hat{G}\psi$彼此线性独立），这样的表示称为**正规表示**. 很明显在这个表示中，除了单位元所对应的矩阵外没有一个矩阵含有不等于零的对角矩阵元. 因而有$G \neq E$时$\chi(G)=0$以及$\chi(E)=g$. 把这个表示分解成为不可约表示，根据(94.16)式，整数$a^{(\alpha)}$的数值为$a^{(\alpha)}=(1/g)gf^{(\alpha)}=f^{(\alpha)}$. 也就是说，每个不可约表示在正规表示中所含的次数等于它的维数. 把$a^{(\alpha)}=f^{(\alpha)}$代入(94.14)式即得下列关系式：

$$f_1^2 + f_2^2 + \cdots + f_r^2 = g, \tag{94.17}$$

即一个群的所有不可约表示的维数平方之和等于该群的阶数①. 由此可见，对于一个交换群（此时$r=g$），所有的不可约表示

① 可以提及的是，对点群讲来，当r和g给定后，实际上只能有一组整数值f_1, $\cdots f_r$可以满足(94.17)式.

都是一维的($f_1=f_2=\cdots=f_r=1$).

我们还可以不加证明地指出，不可约表示的维数可以除尽该群的阶数 g.

实际上，我们可以通过下式把一个正规表示分解成不可约部分：

$$\psi_i^{(\alpha)}=\frac{f_\alpha}{g}\sum_G G_{ik}^{(\alpha)*}\hat{G}\psi. \tag{94.18}$$

很易验证，上式中具有给定 k 值的函数组 $\psi_i^{(\alpha)}(i=1,2,\cdots f_\alpha)$ 按下式变换：

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)}=\sum_l G_{li}^{(\alpha)}\psi_l^{(\alpha)},$$

也就是说，它们是第 α 个不可约表示的基. 给予各种不同的 k 值，我们可以对每一个不可约表示得到 f_α 套不同的基函数 $\psi_i^{(\alpha)}$，这和正规表示中每个不可约表示出现 f_α 次的事实相一致.

任一函数 ψ 可以表成按群的各个不可约表示变换的各个函数之和. 这个问题可通过下式解决：

$$\psi=\sum_\alpha\sum_i\psi_i^{(\alpha)},\qquad \psi_i^{(\alpha)}=\frac{f_\alpha}{g}\sum_G G_{ii}^{(\alpha)*}\hat{G}\psi. \tag{94.19}$$

为了证明这一点，我们把第二式代入第一式并对 i 求和，得到

$$\psi=\frac{1}{g}\sum_\alpha f_\alpha\chi^{(\alpha)*}(G)\hat{G}\psi. \tag{94.20}$$

由于维数 f_α 等于群的单位元的特征标 $\chi^{(\alpha)}(E)$，我们可用正交关系(94.12)证明，(94.20)的求和中仅当 G 是单位元时才不等于零(而等于 g). 因此(94.20)式的右边恒等于 ψ.

我们来考虑两组不同的函数 $\psi_1^{(\alpha)},\cdots,\psi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$ 和 $\psi_1^{(\beta)},\cdots,\psi_{f_\beta}^{(\beta)}$，它们构成一个群的两个不可约表示. 作乘积 $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$，我们可得 $f_\alpha f_\beta$ 个新函数，它们可以作为 $f_\alpha f_\beta$ 维的一个新表示的基. 这个新表示称为前两个表示的**直积**或**克朗内克** (Kronecker) **积**，只有

f_α 或 f_β 等于 1 时它才是不可约的. 很易证明，直积的特征标等于它的两个分量表示的特征标的乘积. 实际上，如果

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)}=\sum_l G_{li}^{(\alpha)}\psi_l^{(\alpha)},\qquad \hat{G}\psi_k^{(\beta)}=\sum_m G_{mk}^{(\beta)}\psi_m^{(\beta)},$$

则有

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}=\sum_{l,m}G_{li}^{(\alpha)}G_{mk}^{(\beta)}\psi_l^{(\alpha)}\psi_m^{(\beta)}.$$

对特征标而言，我们把它记作 $(\chi^{(\alpha)}\times\chi^{(\beta)})(G)$，可得

$$(\chi^{(\alpha)}\times\chi^{(\beta)})(G)=\sum_{i,k}G_{ii}^{(\alpha)}G_{kk}^{(\beta)}=\sum_i G_{ii}^{(\alpha)}\sum_k G_{kk}^{(\beta)},$$

即

$$(\chi^{(\alpha)}\times\chi^{(\beta)})(G)=\chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G). \qquad (94.21)$$

所乘的两个不可约表示在特殊情况下也可以是相同的，此时有两组不同的函数 $\psi_1,\cdots,\psi_f$ 和 $\varphi_1,\cdots,\varphi_f$ 给出同一个不可约表示，而这个表示与自身的直积是由 f^2 个函数 $\psi_i\varphi_k$ 给出的，并且具有以下的特征标：

$$(\chi\times\chi)(G)=[\chi(G)]^2.$$

这个可约表示可以立即分解成两个维数较小的表示（这两个表示一般讲来仍是可约的）：一个表示是由 $\frac{1}{2}f(f+1)$ 个 $\psi_i\varphi_k+\psi_k\varphi_i$ 函数给出的；另一个表示是由 $\frac{1}{2}f(f-1)$ 个 $\psi_i\varphi_k-\psi_k\varphi_i$ 函数（$i\neq k$）给出的. 显然，这两组函数中的每一组只能变换成本组各函数的线性组合. 前一个表示称为不可约表示自身的**对称乘积**，它的特征标记作 $[\chi^2](G)$；后一个表示称为**反对称乘积**，它的特征标记作 $\{\chi^2\}(G)$. 为了求出对称乘积的特征标，我们写出

$$\begin{aligned}\hat{G}(\psi_i\varphi_k+\psi_k\varphi_i)&=\sum_{l,m}G_{li}G_{mk}(\psi_l\varphi_m+\psi_m\varphi_l)\\&=\frac{1}{2}\sum_{l,m}(G_{li}G_{mk}+G_{mi}G_{lk})(\psi_l\varphi_m+\psi_m\varphi_l),\end{aligned}$$

因此特征标为

$$[\chi^2](G)=\frac{1}{2}\sum_{i,k}(G_{ii}G_{kk}+G_{ik}G_{ki}).$$

但是$\sum_i G_{ii}=\chi(G)$, $\sum_{i,k}G_{ik}G_{ki}=\chi(G^2)$，因此最后得到下列表式

$$[\chi^2](G)=\frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2+\chi(G^2)\}. \tag{94.22}$$

根据上式我们就可从群表示的特征标出发算出它的对称乘积的特征标. 应用完全相同的方法，还可求出反对称乘积的特征标①：

$$\{\chi^2\}(G)=\frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2-\chi(G^2)\}. \tag{94.23}$$

如果函数组 ψ_i 和 φ_i 相同，显然只能求得它们的对称乘积，它由 ψ_i^2 和 $i\neq k$ 的乘积 $\psi_i\psi_k$ 给出. 实际应用中还可能碰到更高次的对称乘积，它们的特征标可以用类似的方法求出.

直积的一个重要特性如下. 当我们把两个不同的不可约表示的直积分解成不可约分量时，仅当所乘的这两个表示是彼此复共轭的，它们的直积中才会含有单位表示(而且只含一次). 对于实表示，仅当不可约表示和它自身相乘时，直积中(当然是在它的对称乘积中)才会含有单位表示. 为了判明(94.21)的表示中是否含有单位表示，我们只需根据(94.16)式，把它的特征标对G求和并除以群的阶数 g，然后按正交关系(94.10)立刻获得结论.

最后，我们来讲一下关于两个群的直积群的不可约表示问题(不要和同一个群的两个表示的直积混淆起来). 如果函数组 $\psi_i^{(\alpha)}$ 给出了群 $\boldsymbol{A}$ 的一个不可约表示，函数组 $\psi_k^{(\beta)}$ 给出了群 $\boldsymbol{B}$ 的一个不可约表示，那么它们的乘积 $\psi_k^{(\beta)}\psi_i^{(\alpha)}$ 就是群 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 的一个$f_\alpha f_\beta$ 维表示的基，而且这个表示是不可约的. 这个表示的特征标

---

① 值得指出的是，对于两维表示，特征标$\{\chi^2\}(G)$等于线性变换G的行列式，这很易通过直接计算证明.

可以用原来两个表示的特征标相乘而得[参考(94.21)式的推导].群 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 中的元素 $C=AB$ 所对应的特征标为

$$\chi(C)=\chi^{(\alpha)}(A)\chi^{(\beta)}(B). \tag{94.24}$$

按此方式把群 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 的所有不可约表示互乘，即得群 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 的所有不可约表示.

§95 点群的不可约表示

现在来具体确定各种点群的各个不可约表示. 绝大多数的分子只有二,三,四和六阶的对称轴,由于我们不考虑二十面体群 $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{Y}_h$; 下面只考虑 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 的群 $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nh}$, $\boldsymbol{C}_{nv}$, $\boldsymbol{D}_n$, $\boldsymbol{D}_{nh}$ 和 $n=1,2,3$ 的群 $\boldsymbol{S}_{2n}$, $\boldsymbol{D}_{nd}$.

表 7 给出了这些群的各个不可约表示的特征标. 同构的群具有相同的表示. 我们已经把它们放在一起. 表的上端群元素符号前的数字, 表明该元素所属类中具有的元素数 (见 §93). 表的左边各列给出了各个表示的习用名称. 一维表示记作 A 或 B, 二维表示记作 E, 三维表示记作 F. 不要把二维不可约表示的记号 E 和群的单位元混淆起来①. A 表示的基函数对 n 阶主轴的旋转是对称的, B 表示的基函数对以上的旋转则是反对称的, 对反射 σ_h 具有不同对称性的基函数, 它们的表示用撇号来区别 (一撇或两撇), 而下标 g 和 u 表明了对反演的对称性. 除了群表示的名称以外, 还有 x, y, z 等字母, 这些字母表明了这些坐标分量本身是按哪一个表示变换的. 所选的 z 轴总是沿着主对称轴. 字母 ϵ 和 ω 分别代表

$$\epsilon=e^{2\pi i/3}, \qquad \omega=e^{2\pi i/6}=-\omega^4;$$

$$\epsilon+\epsilon^2=-1, \qquad \omega^2-\omega=-1.$$

---

① 为什么把两个复共轭的一维表示写成一个二维表示的样子, 其原因将在 §96 中解释.

最简单的问题是求循环群(C_n, S_n)的不可约表示. 一个循环群和任一阿贝耳群一样, 只有一维不可约表示. 设 G 为该群的一个**生成元** (即这个元素的逐次乘幂给出该群的所有元素). 由于 $G^g=E$(g 是该群的阶), 于是很明显, 当把算符 $\hat{G}$ 作用在基函数 ψ 上时, 这个函数只是乘以因子 $1^{1/g}$, 即①

$$\hat{G}\psi=e^{2\pi ik/g}\psi \quad (k=1, 2, \cdots g).$$

C_{2h}(以及和它同构的 C_{2v}, D_2)是阿贝耳群, 因此它的所有不可约表示也都是一维的, 而且特征标只能等于±1(因为每个元素的平方等于 E).

其次考虑群 C_{3v}. 它和群 C_3 相比增加了对竖直面的反射 σ_v (都属于同一类). 对于绕轴旋转保持不变的一个函数(群 C_3 的A 表示的基函数)对于 σ_v 反射讲来可以是对称的, 也可以是反对称的. 在旋转C_3 作用下被乘以 ϵ 和 ϵ^2 的那两个函数 (C_3 群复共轭表示 E 中的两个基函数)在反射时相互变换②. 根据以上这些考虑可知, C_{3v} 群(以及和它同构的 D_3 群)具有两个一维不可约表示和一个二维不可约表示, 它们的特征标如表所示. 这个群是 6 阶的, 根据 $1^2+1^2+2^2=6$ 可知, 我们已经找出了它的所有不可约表示.

根据同样的考虑, 可以给出同类型其它群(C_{4v}, C_{6v}) 的不可约表示的特征标.

群 T 是由 $D_2\equiv V$ 群加进四个三阶斜轴后得到的. 对 V 群的变换保持不变的一个函数(A 表示的基函数), 对旋转 C_3 讲来可以乘以 1, e 或 e^2. V 群的三个一维表示 B_1, B_2, B_3 的基函数, 在 C_3 旋转下进行相互变换(例如可取坐标分量 x, y, z 本身作为这三个基函数, 即可看出这一点). 因此得到三个一维不可约表示和一

① 例如, 对点群 C_n, ψ 函数可取 $\psi=e^{ik\varphi}$, $k=1, 2, \cdots n$, φ是绕某一固定轴的转角.

② 例如我们可把这两个函数取成 $\psi_1=e^{i\varphi}$, $\psi_2=e^{-i\varphi}$. 对竖直面反射时 φ 变号.

个三维不可约表示($1+1+1+3^2=12$).

最后考虑同构群 $\boldsymbol{O}$ 和 $\boldsymbol{T}_d$. $\boldsymbol{T}_d$ 群是由 $\boldsymbol{T}$ 群加进 σ_d 反射后得到的,每个反射面通过两个三阶轴. $\boldsymbol{T}$ 群的算位表示 A 的基函数对 σ_d 反射(它们都属于一类)讲来可以对称或反对称,它们给出了 $\boldsymbol{T}_d$ 群的两个一维表示. 在三阶轴旋转下被乘以 ε 或 ε^2 的那两个函数($\boldsymbol{T}$ 群复共轭表示 E 的基函数),对通过该转轴的平面进行反射后相互变换,因而得到一个二维表示. 最后,对于 $\boldsymbol{T}$ 群的 F 表示的三个基函数,其中的一个函数经反射后仍变为自己(或者保持不变或者变一符号),另两个函数则相互变换. 因此共有两个一维

表 7 点群不可约表示的特征标

$\boldsymbol{C}_i$			E	I
	$\boldsymbol{C}_2$		E	C_2
		$\boldsymbol{C}_s$	E	σ
A_g	A; z	A'; x, y	1	1
A_u; x, y, z	B; x, y	A''; z	1	-1

$\boldsymbol{C}_3$	E	C_3	C_3^2
A; z	1	1	1
E; $x\pm iy$	1	ε	ε^2
	1	ε^2	ε

$\boldsymbol{C}_{2h}$			E	C_2	σ_h	I
	$\boldsymbol{C}_{2v}$		E	C_2	σ_v	σ_v'
		$\boldsymbol{V}\equiv\boldsymbol{D}_2$	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A_g	A_1; z	A	1	1	1	1
B_g	B_2; y	B_3; x	1	-1	-1	1
A_u; z	A_2	B_1; z	1	1	-1	-1
B_u; x, y	B_1; x	B_2; y	1	-1	1	-1

$\boldsymbol{C}_{3v}$		E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	$\boldsymbol{D}_3$	E	$2C_3$	$3U_2$
A_1; z	A_1	1	1	1
A_2	A_2; z	1	1	-1
E; x, y	E; x, y	2	-1	0

$\boldsymbol{C}_4$		E	C_4	C_2	C_4^3
	$\boldsymbol{S}_4$	E	S_4	C_2	S_4^3
A; z	A	1	1	1	1
B	B; z	1	-1	1	-1
E; $x\pm iy$	E; $x\pm iy$	1	i	-1	$-i$
		1	$-i$	-1	i

$\boldsymbol{C}_6$	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A; z	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	1	ω^2	$-\omega$	1	ω^2	$-\omega$
	1	$-\omega$	ω^2	1	$-\omega$	ω^2
E_2; $x\pm iy$	1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
	1	$-\omega^2$	$-\omega$	-1	ω^2	ω

C_{4v}	D_4	D_{2d}					
			E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$
			E	C_2	$2C_4$	$2U_2$	$2U_2'$
			E	C_2	$2S_4$	$2U_2$	$2\sigma_d$
$A_1;z$	A_1	A_1	1	1	1	1	1
A_2	$A_2;z$	A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	B_1	B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	B_2	$B_2;z$	1	1	−1	−1	1
$E;x,y$	$E;x,y$	$E;x,y$	2	−2	0	0	0

D_6	C_{6v}	D_{3h}						
			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3U_2$	$3U_2'$
			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_v'$
			E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3U_2$	$3\sigma_v'$
A_1	$A_1;z$	A_1'	1	1	1	1	1	1
$A_2;z$	A_2	A_2'	1	1	1	1	−1	−1
B_1	B_2	A_1''	1	−1	1	−1	1	−1
B_2	B_1	$A_2'';z$	1	−1	1	−1	−1	1
E_2	E_2	$E';x,y$	2	2	−1	−1	0	0
$E_1;x,y$	$E_1;x,y$	E''	2	2	−1	1	0	0

T	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$
A	1	1	1	1
E	1	1	ε	ε^2
	1	1	ε^2	ε
$F;x,y,z$	3	−1	0	0

O	T_d					
		E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
		E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	A_1	1	1	1	1	1
A_2	A_2	1	1	1	−1	−1
E	E	2	−1	2	0	6
F_2	$F_2;x,y,z$	3	0	−1	1	−1
$F_1;x,y,z$	F_1	3	0	−1	−1	1

表示，一个二维表示和两个三维表示①.

至于其它我们感兴趣的点群，它们是上述几种群和 C_i（或C_s）群的直积，可以根据已给群直接算出它们的各种表示. 它们是

$$C_{3h}=C_3\times C_s,\quad D_{2h}=D_2\times C_i\quad D_{3d}=D_3\times C_i\quad O_h=O\times C_i$$

$$C_{4h}=C_4\times C_i,\quad D_{4h}=D_4\times C_i\quad D_{6h}=D_6\times C_i$$

① 二十面体群中具有高维（4 和 5 维）不可约表示.

$$C_{6h}=C_6\times C_i \quad S_6=C_3\times C_i \quad T_h=T\times C_i$$

对于其中的每个直积，它们的不可约表示数要比原群的多一倍，而且一半对反演对称（用下标 g 标志），另一半对反演反对称（用下标 u 标志）．不可约表示的特征标可以从原群的特征标乘以 ±1 后得到（根据(94.24)式的规则）．以 D_{3d} 群为例，可得下列不可约表示：

D_{3d}	E	$2C_3$	$3U_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	2	−1	0
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	−2	1	0

§96 不可约表示和谱项的分类

群论的量子力学应用所根据的事实是，一个物理系统（一个原子或分子）的薛定谔方程对该系统的对称变换保持不变①．由此可以立刻知道，把群元素作用于满足薛定谔方程的某一本征函数（属于某一能量本征值）上，所得的结果仍为同一方程的属于同一能量本征值之解．换句话说，属于同一能级的一组定态波函数在对称变换下彼此相互变换，也就是说这组波函数能够给出对称群的某个表示．一个重要事实是，这样的表示是不可约的．事实上，对称变换下进行相互变换的一组函数必然是属于同一能级，对称变换下并不相互变换的几组函数属于同一能级的情形（可约表示的基组

① 维格纳(E. P. Wigner)首先把群论方法应用于量子力学(1926)．

就可以分解成为以上的几组函数)，是一个极为偶然的例外①.

因此，系统的每一个能级对应于该系统对称群的某一个不可约表示，这个表示的维数确定了该能级的简并度，也就是确定了具有该能量的不同态数，知道了不可约表示后就可以确定这些态的一切对称性质，也就是确定了这些态在各种对称变换下所能具有的行为.

维数大于1的不可约表示只能在含有非对易元素的群中找到，因阿贝耳群的不可约表示只能是一维的. 值得回忆的是，我们在未讲群论之前早已提到过，简并的出现是和非对易算符(但它们都和哈密顿量对易)的存在有关(§10).

对以上的说法需要补充一点. 我们早已指出过(§18)，量子力学中的时间变号对称性(没有磁场时成立)使得相互复共轭的波函数属于同一能量本征值. 由于这一点，如果有两组相互复共轭的函数给出了同一个群的两个不同(不等价)的不可约表示，那么应该把这两个复共轭表示看成是维数大了一倍的一个"物理上不可约的"表示. 这就是以后我们要假定的. 上节中我们就有复共轭表示的例子. 例如C_3群只有一维表示，但是其中有两个是复共轭的，从物理上讲它们对应于一个双重简并能级（当有磁场存在时，就没有时间变号对称性，这两个复共轭表示也就对应于不同的能级)②.

现在假定所给的物理系统受到某一微扰(该系统放进外场中). 产生的问题是，这个微扰能在多大程度上分裂原来的简并能

---

① 如果它们没有特殊的原因，话 以"偶然"简并为例，它是由于系统的哈密顿量具有本章所述的纯几何学对称性以外的更高对称性而引起的(见§36末).

② 严格讲来，实的特征标 即复共轭表示为等价表示时)并不是群表示的基函数能选成实函数的充分条件. 但对点群的不可约表示而言却是充分的(并不是对"双值"点群而言，见§99).

级．外场本身具有一定的对称性①．如果它的对称性等于或者高于②未微扰系统的对称性，那么受微扰哈密顿量 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$ 的对称性就和未微扰算符 $\hat{H}_0$ 的对称性相同．在这样的情况下，简并能级显然不会产生分裂．如果微扰的对称性低于未微扰系统的对称性，则哈密顿量 $\hat{H}$ 的对称性就和微扰 $\hat{V}$ 的对称性相同．原来的一组波函数，给出了算符 $\hat{H}_0$ 的对称群的某个不可约表示，也得给出受微扰算符 $\hat{H}$ 的对称群的一个表示，但是这个表示将是可约的，这就意味着简并能级的分裂．现在来举例说明，如何用群论的数学工具解决能级分裂的具体问题．

设未微扰系统具有对称性 $\boldsymbol{T}_d$，我们来研究一个三重简并能级，这个能级对应于该群的不可约表示 F_2，这个表示的特征标为

E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
3	0	-1	1	-1

现在假定该系统受到对称性为 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 的微扰（它的三阶轴和 $\boldsymbol{T}_d$ 群的一个三阶轴重合）．这个简并能级的三个波函数给出了 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 群（它是 $\boldsymbol{T}_d$ 群的一个子群）的一个表示，并且这个表示的特征标就等于 $\boldsymbol{T}_d$ 群的原来表示中同样元素所具有的特征标，亦即

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

但是这个表示是可约的．知道了 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 群的不可约表示的特征标后，根据一般规则(94.16)，很易把以上表示分解成不可约表示．结果发现它可以分解成 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 群的 A_1 表示和 E 表示．因此三重简并能级 F_2 就分裂成为一个无简并能级 A_1 和一个双重简并能级 E．

① 例如晶格中 d 壳层和 f 壳层的离子能级，它和周围原子的作用很弱，这种情形下的微扰就是其余原子作用在该离子上的电场（外场）．

② 如果对称群 $\boldsymbol{H}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的子群，我们就说 $\boldsymbol{H}$ 的对称性较低而 $\boldsymbol{G}$ 的对称性较高．如果算符中一项具有 $\boldsymbol{G}$ 的对称性另一项具有 $\boldsymbol{H}$ 的对称性，显然两项元和具有较低的对称性即 $\boldsymbol{H}$ 的对称性．

如果原来的系统受到的是具有对称性 C_{2v}(它也是群 T_d 的一个子群)的微扰，则能级 F_2 的三个波函数所给出的表示就具有以下的特征标

E	C_2	σ_v	σ'_v
3	-1	1	1

把这个表示分解成不可约分量，结果发现它含有表示 A_1, B_1, B_2. 因此这种情形下能级 F_2 分裂成三个无简并的能级.

§97 矩阵元的选择定则

群论不但能给出任一对称物理系统的能级分类，而且还能给出一个简单方法，用来求出该系统各种物理量矩阵元的选择定则.

这个方法是以下面的普遍定理为基础的. 设 $\psi_i^{(\alpha)}$ 为对称群的一个不可约表示(非单位表示)的一个基函数. 这个函数对整个空间①积分等于零:

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = 0. \tag{97.1}$$

上式的证明基于这样的事实，一个延及整个空间的积分，对坐标系的任意变换包括任意的对称变换在内都是不变的. 因此有

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \hat{G} \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \sum_k G_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)} dq,$$

将上式对所有的群元素求和，结果式左的积分增加了 g 倍(g 是该群的阶)，我们有:

$$g \int \psi_i^{(\alpha)} dq = \sum_k \int \psi_k^{(\alpha)} \sum_G G_{ki}^{(\alpha)} dq.$$

但是对任一不可约表示（不是单位表示）讲来，我们有恒等式 $\sum_G G_{ki}^{(\alpha)} = 0$ [此式是正交关系 (94.7) 中一个不可约表示等于单位

① 是指该物理系统的位形空间.

表示时的特例]. 于是定理得证.

如果ψ是属于群的某一可约表示的一个基函数，则积分$\int\psi dq$将等于零，除非这个可约表示中含有单位表示. 这个定理是前一定理的直接推论.

物理量f的矩阵元由下列积分给出：

$$\langle\beta k|f|\alpha i\rangle=\int\psi_k^{(\beta)}\hat{f}\psi_i^{(\alpha)}dq, \tag{97.2}$$

式中的指标α和β区分该系统的不同能级，下标i,k是属于同一简并能级的各个波函数①的编号数. 由函数组$\psi_i^{(\alpha)}$和$\psi_k^{(\beta)}$给出的该系统对称群的两个不可约表示，我们分别记作$D^{(\alpha)}$和$D^{(\beta)}$，与量f的对称性相对应的该群的表示记作D_f，这个表示取决于f的张量特性. 例如，当f为真标量时，它的算符$\hat{f}$对所有的对称变换保持不变，则D_f为单位表示. 如果f为赝标量而群中只含对称轴时，这一结论仍成立. 但当群中还含有反射时，D_f便不再是单位表示，虽然它的维数等于1. 如果f是一个矢量，则D_f是由三个矢量分量进行线性变换所给出的一个表示，这个表示对极矢量和轴矢量而言一般是不同的.

乘积$\psi_k^{(\beta)}\hat{f}\psi_i^{(\alpha)}$给出一个直积表示$D^{(\beta)}\times D_f\times D^{(\alpha)}$. 仅当这个表示包含单位表示时，也就是直积$D^{(\beta)}\times D^{(\alpha)}$中包含$D_f$时，矩阵元才不等于零. 实用上，更为方便的办法是把$D^{(\alpha)}\times D_f$分解为不可约分量，它可立刻给出跃迁矩阵元(从$D^{(\alpha)}$型的初态出发)不等于零的所有各种$D^{(\beta)}$型的末态.

在标量的最简单情形下，D_f为单位表示，由此可以立刻知道，仅当初末态为同一类型时矩阵元才不等于零：两个不同的不可约

① 当我们采用“物理上不可约”的表示时，由于基函数总可取成实函数，我们在(97.2)式中不再区分波函数及其复共轭函数.

表示的直积 $D^{(\alpha)}\times D^{(\beta)}$ 中不含单位表示，可是一个不可约表示和其自身的直积中总是含有单位表示. 这是定理的最普遍说法，它的特例我们早已碰到过.

对能量为对角的矩阵元，也就是属于同一谱项的各个态之间的跃迁矩阵元（不是属于类型相同但谱项不同的两个态之间的跃迁矩阵元），需要作特殊的处理. 这种情形下我们不是有两组不同的函数而是只有一组函数 $\psi_1^{(\alpha)}, \psi_2^{(\alpha)}, \cdots$. 我们要用不同的方法求出它的选择定则，它依赖于量 f 在时间反演下的行为.

我们来考虑一个由波函数 $\psi=\sum c_i\psi_i^{(\alpha)}$ 所描述的态. 此态中 f 的平均值由下列求和式给出：

$$\bar{f}=\sum_{i,k} c_k^* c_i \langle\alpha k|f|\alpha i\rangle.$$

在复共轭波函数 $\psi^*=\sum c_i^*\psi_i^{(\alpha)}$ 所描述的态中，我们有

$$\bar{f}=\sum_{i,k} c_k c_i^* \langle\alpha k|f|\alpha i\rangle=\sum_{i,k} c_i c_k^* \langle\alpha i|f|\alpha k\rangle,$$

如果 f 对时间反演不变，这两个态不但属于同一能级而且还有相同的 $\bar{f}$ 值. 由于系数 c_i 是任意的，这意味着

$$\langle\alpha k|f|\alpha i\rangle=\langle\alpha i|f|\alpha k\rangle,$$

因此，为了求出选择定则，我们不需考虑整个直积 $D^{(\alpha)}\times D^{(\alpha)}$，而只需考虑它的对称部分 $[D^{(\alpha)2}]$，只要 $[D^{(\alpha)2}]$ 中含有 D_f，就有非零矩阵元①.

但当 f 在时间反演下变号时，从 ψ 变到 ψ^* 必随之有 $\bar{f}$ 的变号. 从而用同一方法可得

$$\langle\alpha k|f|\alpha i\rangle=-\langle\alpha i|f|\alpha k\rangle,$$

在此情形下，选择定则是由直积的反对称部分 $\{D^{(\alpha)2}\}$ 确定的.

---

① 乘积 $[D^{(\alpha)2}]$ 中总是含有单位表示，所以标量的对角元（以及初末态类型相同的非对角元）不等于零.

例　　题

1. 当存在对称 **O** 时，求电矩 **d** 和磁矩 **μ** 的矩阵元选择定则.

解　群 **O** 不含反射，因此极矢 **d** 和轴矢 **μ** 按同一不可约表示 F_1 变换. F_1 和群 **O** 的其它表示的直积可分解为:

$$\left.\begin{aligned}&F_1\times A_1=F_1,\quad F_1\times A_2=F_2,\quad F_1\times E=F_1+F_2,\\&F_1\times F_1=A_1+E+F_1+F_2,\quad F_1\times F_2=A_2+E+F_1+F_2.\end{aligned}\right\}\tag{1}$$

因此不等于零的(能量)非对角元为下列跃迁:

$$F_1\leftrightarrow A_1,\ E,\ F_1,\ F_2;\quad F_2\leftrightarrow A_2,\ E,\ F_2.$$

群 **O** 的不可约表示的对称和反对称乘积为

$$\left.\begin{aligned}&[A_1^2]=[A_2^2]=A_1,\ [E^2]=A_1+E,\ [F_1^2]=[F_2^2]=A_1+E+F_2,\\&\{E^2\}=A_2,\ \{F_1^2\}=\{F_2^2\}=F_1.\end{aligned}\right\}\tag{2}$$

对称乘积中不含 F_1，因此矢量 **d**(时间反演不变)没有(能量的)对角元. 磁矩在时间反演下变号，对 F_1 和 F_2 态有对角元.

2. 同题 1，但为对称 D_{3d}.

解　D_{3d} 群中矢量 **d** 和 **μ** 具有不同的变换规律:

$$d_x,\ d_y\sim E_u,\quad d_z\sim A_{2u},$$

$$\mu_x,\ \mu_y\sim E_g,\quad \mu_z\sim A_{2g}.$$

本题及下面的题中，记号～代表"按某个表示变换". 我们有

$$\left.\begin{aligned}&E_u\times A_{1g}=E_u\times A_{2g}=E_u,\quad E_u\times A_{1u}=E_u\times A_{2u}=E_g,\\&E_u\times E_u=A_{1g}+A_{2g}+E_g,\quad E_u\times E_g=A_{1u}+A_{2u}+E_u.\end{aligned}\right\}\tag{3}$$

因此 d_x、d_y 的非对角矩阵元中，不等于零的有跃迁 $E_u\leftrightarrow A_{1g}$, A_{2g}, E_g, $E_g\leftrightarrow A_{1u}$, A_{2u}. 同法求得下列选择定则

$$d_z:\ A_{1g}\leftrightarrow A_{2u};\quad A_{2g}\leftrightarrow A_{1u};\quad E_g\leftrightarrow E_u;$$

$$\mu_x,\mu_y:\ E_g\leftrightarrow A_{1g},A_{2g},E_g;\quad E_u\leftrightarrow A_{1u},A_{2u},E_u;$$

$$\mu_z:\ A_{1g}\leftrightarrow A_{2g};\quad A_{1u}\leftrightarrow A_{2u};\quad E_g\leftrightarrow E_g;\ E_u\leftrightarrow E_u.$$

D_{3d} 群不可约表示的对称和反对称乘积为

$$\left.\begin{aligned}&[A_{1g}^2]=[A_{1u}^2]=[A_{2g}^2]=[A_{2u}^2]=A_{1g},\\&[E_g^2]=[E_u^2]=E_g+A_{1g},\ \{E_g^2\}=\{E_u^2\}=A_{2g}.\end{aligned}\right\}\tag{4}$$

我们看到对于 **d** 的分量，不存在(能量的)对角元；对于矢量 **μ**，在 E_g 或 E_u 型简并能级的各态之间存在着 μ_z 的对角元.

3. 当存在对称 **O** 时，求电四极矩张量 Q_{ik} 的矩阵元选择定则.

解 对群 **O** 而言，张量 Q_{ik}(是一个对称张量并且 Q_{ii} 之和等于零)的各个分量按以下规则变换:

$$Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz} \sim F_2, \quad Q_{xx}+\epsilon Q_{yy}+\epsilon^2 Q_{zz}, \quad Q_{xx}+\epsilon^2 Q_{yy}+\epsilon Q_{zz} \sim E$$
$$(\epsilon = e^{2\pi i/3}).$$

把 F_2、E 和群 **O** 的所有表示的直积进行分解后，可得非对角元的下列选择定则:

$$Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}: \quad F_1 \leftrightarrow A_2, E, F_1, F_2; \ F_2 \leftrightarrow A_1, E, F_1, F_2;$$
$$Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}: \quad E \leftrightarrow A_1, A_2, E; \ F_1 \leftrightarrow F_1, F_2; \ F_2 \leftrightarrow F_2.$$

对角元存在于下列态中(可从(2)看出):

$$Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}: \quad F_1, F_2,$$
$$Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}: \quad E, F_1, F_2.$$

4. 同题 3，但为对称 D_{3d}.

解 对群 D_{3d} 而言，分量 Q_{ik} 的变换规律为

$$Q_{zz} \sim A_{1g}; \ Q_{xx}-Q_{yy}, Q_{xy} \sim E_g; \ Q_{xz}, Q_{yz} \sim E_g$$

Q_{zz} 具有标量的行为. 把 E_g 和群 D_{3d} 的所有表示的直积进行分解后，可得 Q_{ik} 其余分量的非对角元选择定则:

$$E_g \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g; \qquad E_u \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u.$$

只有对 E_g 和 E_u 的态，对角元才是非零的[可从(4)式看出].

§98 连 续 群

除了 §93 中历数的各种有限点群外，还存在着元素个数为无限的**连续点群**. 这就是轴对称群和球对称群.

最简单的轴对称群是 C_∞ 群，它含有绕对称轴旋转任意角 φ 的 $C(\varphi)$ 元素，称为**两维旋转群**. 这个群可以看作 C_n 群当 $n\to\infty$ 时的极限情形. 同理，作为 C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh} 等群的极限，我们有 $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞, $D_{\infty h}$ 等连续群.

具有轴对称性的分子只能是由位于同一直线上的原子所组成. 如果它对该直线的中点并不对称，它的点群就是 $C_{\infty v}$ 群，群中除了绕轴旋转外还有对通过该轴线的任一平面的反射 σ_v. 如果

该分子对称于轴线的中点，它的点群就是 $D_{\infty h}=C_{\infty v}\times C_i$. 作为分子的对称群，$C_\infty$, $C_{\infty h}$, D_∞ 等群并不出现.

完全球对称的群含有绕通过中心的任意轴线转任意角的旋转元素，还含有对通过该中心的任意平面所进行的反射，这个群是单个原子的对称群，我们把它记作 K_h. 所有空间旋转所组成的群 K（它称为三维旋转群或简称为**旋转群**）是它的一个子群. 群 K 中加进一个对称中心后即得群 K_h($K_h=K\times C_i$).

连续群的各个元素可以用一个或几个取连续值的参量加以区别. 以旋转群为例，它的参量可以取确定坐标系转动的三个欧勒角.

§92 中所讲的有限群的一般性质以及与此有关的一些概念（子群，共轭元素，类，等等）可以直接推广到连续群. 当然，与群的阶数直接有关的那些论述（例如子群的阶可以除尽整群的阶）不再具有意义.

$C_{\infty v}$ 群中所有的对称面彼此等价，因此所有反射 σ_v 组成一类，它具有连续的群元素. 此群的对称轴是一个双向轴，因此它具有连续的共轭元素类，每类含有 $C(\pm\varphi)$ 两个元素. 群 $D_{\infty h}$ 的类可以从群 $C_{\infty v}$ 的类直接求出，因为 $D_{\infty h}=C_{\infty v}\times C_i$.

旋转群 K 中所有的轴都是等价的而且是双向的，因此转角绝对值 $|\varphi|$ 相同的所有绕任意轴的旋转元素组成一类. 群 K_h 的类可以从群 K 的类直接求出.

表示的概念，可约和不可约等也能立即推广到连续群. 每个不可约表示含有无穷系列的矩阵，但是相互作线性变换的基函数的数目（即该表示的维数）仍是有限的. 这套基函数总是可以这样来选择，使得该表示是幺正的. 一个连续群的不同的不可约表示数是无限的，但构成分立序列，即它们可以挨个计数. 对于这些表示的矩阵元和特征标，也存在有正交关系，它们是有限群的相应关

系的推广．(94.9)式现在变成

$$\int G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} d\tau_G = \frac{1}{f_\alpha}\delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km}\int d\tau_G, \tag{98.1}$$

(94.10)式改为

$$\int \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)*}(G)d\tau_G = \delta_{\alpha\beta}\int d\tau_G. \tag{98.2}$$

这些公式中的积分称为群上的**不变积分**，$d\tau_G$ 可用群参量的微分表出并使 $d\tau_G$ 对该群的任意变换保持不变①．例如旋转群中可取 $d\tau_G = \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$，其中 α，β 和 γ 是定义坐标系转动的三个欧勒角(§58)，此时 $\int d\tau_G = 8\pi^2$．

当我们在确定总角动量的本征值和本征函数时，实质上已经碰到过三维旋转群的不可约表示(没有采用群论的术语)．角动量的三个分量算符(除了一个常因子外)就是无限小旋转算符②，而角动量的本征值标志了其波函数的空间旋转性质．对于一个给定的角动量值 j，有 $2j+1$ 个本征函数 ψ_{jm} 与之相对应，它们的角动量分量 m 的数值不同但同属于一个 $2j+1$ 重简并的能级．在坐标系转动下，这组函数变成它们的线性组合，从而给出了旋转群的一个不可约表示．因此从群论的观点看来，j 就是旋转群各个不可约表示的编号数，而且每个 j 对应于一个 $2j+1$ 维表示，j 值可取整数和半整数，因此群表示的维数 $2j+1$ 可取所有的整数值 1，2，3，……．

这些表示的基函数实质上已在§56和§57中研究过，群表示的矩阵见§58．具有给定 j 值的一个表示，它的基是由一个 $2j$ 秩

---

① 这里所讲的连续群不可约表示的各种性质仅当积分式(98.1)和(98.2)收敛时才能成立，特别是"群体积"$\int d\tau_G$ 必须有限，这个条件对连续点群确是满足的(但对于像相对论中的洛仑兹群，它就不满足)．

② 数学术语中，这些算符就是旋转群的生成元．

对称旋量的 $2j+1$ 个独立分量构成的(等价于 $2j+1$ 个函数 ψ_{jm}).

旋转群中 j 值为半整数的不可约表示有一重要特性. 它的基函数(奇数秩旋量的各个分量)转动 2π 角后要变一符号, 可是 2π 的转动等于群的单位元, 由此得出结论, j 值为半整数的表示都是**双值**表示: 对于每个群元素(绕某轴转 φ 角, $0\leqslant\phi\leqslant2\pi$), 该表示中与之对应的矩阵不是一个而是两个, 这两个矩阵的特征标相差一个符号①.

前面提到, 一个孤立原子具有对称性 $\boldsymbol{K}_h=\boldsymbol{K}\times\boldsymbol{C}_i$. 因此从群论观点看, 每个原子谱项对应于旋转群 $\boldsymbol{K}$ 的某个不可约表示(确定原子的总角动量值 J)以及 $\boldsymbol{C}_i$ 群的一个不可约表示(确定态的字称)②.

当把原子放入外电场时, 它的能级分裂. 分裂能级的数目及其相应状态的对称性质可用 §96 中的方法来确定. 为此, 应把外场对称群的 $2J+1$ 维表示(由 ψ_{JM} 函数组所构成)分解成为该群的不可约表示. 这就需要事先知道 ψ_{JM} 函数组所给出的表示的特征标.

由于同类元素的不可约表示特征标是相同的, 我们只需考虑绕 z 轴的转动就足够了, 我们知道, 绕该轴转 φ 角后波函数 ψ_{JM}

---

① 必须指出, 群的双值表示不能算作真实字义下的表示, 因为它们并不是由单值的基组函数给出的; 尚见 §99.

② 此外, 原子的哈密顿量对电子的对换保持不变. 在非相对论近似下, 坐标波函数和自旋波函数是可分离的, 我们就有坐标函数所给出的置换群的各种表示. 如果给定了置换群的不可约表示, 原子的总自旋 S 就被确定(§63). 但当计及相对论作用后, 波函数不再能分解成坐标部分和自旋部分. 粒子坐标和自旋同时对换的对称性, 不能用来标志原子谱项, 因为泡利原理只允许总波函数对所有电子为反对称, 这一事实与计及相对论效应后自旋严格讲来不再守恒相一致, 这时只有总角动量 J 是守恒的.

要乘以 $e^{iM\varphi}$, M是角动量沿该轴的分量. 因此函数组 ψ_{JM} 的变换矩阵是对角的, 其特征标为

$$\chi^{(J)}(\varphi)=\sum_{M=-J}^{J} e^{iM\varphi}=\frac{e^{i(J+1)\varphi}-e^{-iJ\varphi}}{e^{i\varphi}-1},$$

或①

$$\chi^{(J)}(\varphi)=\frac{\sin\left(J+\frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}. \tag{98.3}$$

对于反演 I, M 值不同的函数 ψ_{JM} 具有相同的行为, 全都是乘以 $+1$ 或 -1, 视原子态的偶或奇而定. 故其特征标为

$$\chi^{(J)}(I)=\pm(2J+1). \tag{98.4}$$

最后, 按下列公式可以算出对 σ 面反射以及旋转-反射 φ 角的特征标:

$$\sigma=IC_2,\ S(\phi)=IC(\pi+\varphi).$$

让我们再来考虑一下轴对称群 $C_{\infty v}$ 的不可约表示. 当我们确定具有对称性 $C_{\infty v}$ 的双原子分子 (即由不同原子组成的分子) 的电子谱项分类时, 实际上已经把这个问题解决了. 该处的 0^+ 和 0^- 两个谱项 ($\Omega=0$) 对应于两个一维不可约表示: 单位表示 A_1 和表示 A_2, A_2 的基函数对所有旋转保持不变但对 σ_v 平面的反射变一符号. $\Omega=1, 2, \cdots$ 的双重简并谱项对应于各个二维表示, 分别记作 $E_1, E_2, \cdots$. 两个基函数在绕轴转过 φ 角后要乘以 $e^{\pm i\Omega\varphi}$, 而在 σ_v 面的反射中两者相互变换. 这些表示的特征标为

---

① 为避免误解, 我们强调指出, 此式中所用的不是欧勒角而是欧勒角以外的群元素的另一种参量化: 变换现在是由转轴方向及绕此轴的转角 φ 所标志. 可以证明, 采用这组参量后, (98.2)式应对 $2(1-\cos\varphi)d\varphi dO$ 积分, dO 是转轴方向的立体角元.

$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	$\infty\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E_k	2	$2\cos k\varphi$	0

(98.5)

群 $D_{\infty h}=C_{\infty v}\times C_i$ 的不可约表示可从群 $C_{\infty v}$ 的直接得到(对应于原子核相同的双原子分子的谱项分类).

如果Ω取半整数值，函数 $e^{\pm i\Omega\varphi}$ 给出群 $C_{\infty v}$ 的不可约双值表示,它们对应于自旋为半整数的分子的谱项①.

§99 有限点群的双值表示

自旋为半整数的态(因而总角动量为半整数)，对应于该系统对称点群的一个双值表示. 这是旋量的一个普遍特性，因此对连续点群和有限点群都能成立. 这就产生了寻求有限点群的不可约双值表示的必要性.

前面讲过，双值表示实际上不是一个真正的群表示，特别是 §94 中所讲的公式对它们并不适用，那些公式中所讲的所有不可约表示[例如(94.17)式中的所有不可约表示的维数平方和]只是指单值的真正表示.

为了求得双值表示,最好采用以下的技巧(H. A. Bethe, 1929). 我们纯形式地在群中引入一个新元素(记作 Q)，它代表绕任意轴旋转 2π 角但并不等于单位元 E，它的平方才等于 E: $Q^2=E$. 因此，绕 n 阶对称轴的旋转 C_n 仅当连续施行 $2n$ 次(而不是 n 次)后才能给出恒等变换:

① 与三维旋转群的结果不同,在这里可以适当挑选Ω的分数值,不但可得单值和双值表示,而且还可有三值或更多值的表示. 但由于角动量是无限小旋转算符,它在物理上允许的本征值仍由上述三维旋转群的表示所确定. 因此,二维旋转群(以及任一有限对称群)的三值(或更多值)表示从数学上讲来虽然是肯定的但是没有物理意义.

$$C_n^n = Q, \quad C_n^{2n} = E. \tag{99.1}$$

反演 I 是一个与所有旋转都对易的元素，它应该和以前一样连续施行两次后等于 E. 但是对一个平面的两次反射并不等于 E 而等于 Q:

$$\sigma^2 = Q, \quad \sigma^4 = E. \tag{99.2}$$

这是因为反射可以写成 $\sigma_h = IC_2$ 的形式. 结果所得的一组元素组成了某个虚构的对称点群，它的阶数等于原来群的两倍. 我们把这种群称为**双点群**. 实际点群的双值表示显然就是所对应双群的单值表示，因此可用通常方法求出.

双群的类数大于原来群(但不一定等于它的两倍). Q 元素和群中所有其它元素都是对易的①，因此自成一类. 如果对称轴是双向轴，则双群中的元素 C_n^k 就和元素 $C_n^{2n-k} = QC_n^{n-k}$ 相共轭. 因此，当有二阶轴存在时，元素的分类也要看这些轴是不是双向轴(这一点在普通的点群中并不重要，因为 C_2 和逆旋转 C_2^{-1} 相等).

举例讲来，T 群的二阶轴都是等价的而且都是双向轴，它的三阶轴都是等价的但都不是双向轴. 因此双群 T'② 中的 24 个元素分成以下七类: E, Q, 三个旋转 C_2 和三个 C_2Q 所组成的一类，以及 $4C_3, 4C_3^2, 4C_3Q, 4C_3^2Q$ 四个类.

一个双点群的不可约表示首先含有原点群的各个单值表示(此时的 Q 和 E 都对应于单位矩阵)，其次就是原点群的各双值表示，此时的元素 Q 对应于一个负的单位矩阵. 现在我们感兴趣的只是后一种表示.

双群 $C_n'(n=1, 2, 3, 4, 6)$ 和 S_4' 与原群一样都是循环

---

① 对旋转和反演显然是对易的，对于平面反射，由于它能表成反演和旋转的乘积形式，因此也和 Q 对易.

② 我们在普通点群上加一撇号代表双群.

群①. 它们的不可约表示都是一维的，可以用 §95 的方法毫无困难地求出来.

群 D'_n(或者和它同构的群 C'_{nv})的各个不可约表示可以应用与单群相同的方法求出. 这些表示是由 $e^{\pm ik\varphi}$ 形式的函数给出的，φ 是绕 n 阶轴的转角，k 可取各半整数值(整数值对应于普通的单值表示). 绕二阶水平轴旋转后这两个函数相互对调，旋转 C_n 后它们乘以 $e^{\pm 2\pi ik/n}$.

双立方体群的表示比较不容易求出. 群 T' 的 24 个元素被分成七类, 因此共有七个不可约表示, 其中的四个和群 T 的相同. 其余三个表示的维数平方和必等于 12, 由此可知它们都是二维的. 由于 C_2 和 C_2Q 属于同类, 故有 $\chi(C_2)=\chi(C_2Q)=-\chi(C_2)$，因此这三个表示中都有 $\chi(C_2)=0$. 其次, 这三个表示中至少有一个是实表示，因为复表示只能以共轭方式成对地出现. 我们来考虑这个实表示，并且假定 C_3 元素的矩阵已经化成对角形式(设对角元素为 a_1,a_2). 由于 $C_3^3=Q$, 故有 $a_1^3=a_2^3=-1$. 为了使 $\chi(C_3)=a_1+a_2$ 等于实数，必须令 $a_1=e^{\pi i/3}, a_2=e^{-\pi i/3}$. 结果得 $\chi(C_3)=1$, $\chi(C_3^2)=a_1^2+a_2^2=-1$. 由此我们找到了一个表示. 比较它和群 T 的两个一维复共轭表示的直积, 即可求出其它两个表示.

应用同样的方法可以求出群 O' 的表示，我们不在这里细讲了. 表 8 给出了上述各种双群表示的特征标. 只给出了普通点群的双值表示. 与这些双群同构的群具有同样的表示.

其它的点群或者和表中的点群同构或者等于这些群和群 C_i 的直积, 因此它们的表示无需特殊计算.

与通常表示的理由一样，两个复共轭双值表示应从物理上看成一个维数加倍的不可约表示. 即使是对特征标为实数的两个一

---

① $S_4\equiv C'_4$, $S_6\equiv C'_{3i}$, 其中含有反演 I, 它们是阿贝耳群但不是循环群.

维双值表示，也应该配成一对．这是因为(见 § 60)，自旋为半整数的系统中复共轭的波函数是线性独立的．如果我们有一个实特征

表 8 点群的双值表示

D_2'	E	Q	$C_2^{(x)}$ $C_2^{(x)}Q$	$C_2^{(y)}$ $C_2^{(y)}Q$	$C_2^{(z)}$ $C_2^{(z)}Q$
E'	2	-2	0	0	0

D_3'	E	Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	$3U_2$	$3U_2Q$
E_1' {	1	-1	-1	1	i	$-i$
	1	-1	-1	1	$-i$	i
E_2'	2	-2	1	-1	0	0

D_6'	E	Q	C_2 C_2Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	C_6 C_6^5Q	C_6^5 C_6Q	$3U_2$ $3U_2Q$	$3U_2'$ $3U_2'Q$
E_1'	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
E_2'	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
E_3'	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0

D_4'	E	Q	C_2 C_2Q	C_4 C_4^3Q	C_4^3 C_4Q	$2U_2$ $2U_2Q$	$2U_2'$ $2U_2'Q$
E_1'	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
E_2'	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

T'	E	Q	$4C_3$	$4C_3^2$	$4C_3Q$	$4C_3^2Q$	$3C_2$ $3C_2Q$
E'	2	-2	1	-1	-1	1	0
G' {	2	-2	ε	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	ε^2	0
	2	-2	ε^2	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε	0

O'	E	Q	$4C_3$ $4C_3^2Q$	$4C_3^2$ $4C_3Q$	$3C_4^2$ $3C_4^2Q$	$3C_4$ $3C_4^3Q$	$3C_4^3$ $3C_4Q$	$6C_2$ $6C_2Q$
E_1'	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
E_2'	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

标的一维双值表示①（由某个函数 ψ 所给出），那么 ψ 的复共轭函数 ψ^* 也将按等价表示变换，尽管我们知道 ψ 和 ψ^* 是线性独立的. 另一方面，两个相互复共轭的波函数必属于同一能级，由此可见，物理应用中这个表示必须加倍.

§97 中关于寻求各种物理量 f 的矩阵元选择定则的方法，它的全部讨论对自旋为半整数的系统仍然成立，只是对能量而言的对角矩阵元有所例外，重复 §97 末的分析但用 (60.2) 和 (60.3) 式，我们发现，如果量 f 在时间反演下是偶的或奇的，在求其选择定则时，我们必须采 $D^{(\alpha)}$ 表示本身的反对称积 $\{D^{(\alpha)2}\}$ 和对称积 $[D^{(\alpha)2}]$，这和 §97 中所讲的自旋为整数的系统的选择定则相反②.

例　　题

一个原子处于具有立方对称性 O 的场中③，求其能级（总角动量值给定为 J）分裂.

解. 角动量 J 相同而 M_J 值不同的一组原子态波函数给出了 O 群的一个 $2J+1$ 维可约表示，它的特征标由(98.3)式给出. 把这个表示分解成不可约表示（J 为整数时是单值的，J 为半整数时是双值的），即可求出能级分裂（见 §96）. 下面列举前几个 J 值的不可约分量：

$J=0$	A_1
$\frac{1}{2}$	E_1'
1	F_1
$\frac{3}{2}$	G'

① 这样的表示可以在 n 为奇数的 C_n^i 群中找到，它的特征标为 $\chi(C_n^k)=(-1)^k$.

② 应用这些定则时应该注意到，对于双值表示，单位表示不是在它的对称乘积中而是在它的反对称乘积中. 对二维的双值表示讲来，反对称乘积 $\{D^{(\alpha)2}\}$ 正好就是单位表示.

③ 例如所讲的可以是指晶格中的原子. 注意本题中外场的对称群是否存在对称中心是无关紧要的，因为波函数的反演性质（该能级的宇称）与角动量 J 无关.

$J=2$	$E+F_2$
$\frac{5}{2}$	E'_2+G'
3	$A_2+F_1+F_2$
…	…

第十三章　多原子分子

§100　分子振动的分类

群论应用于多原子分子，首先解决的是电子谱项的分类问题，也就是原子核位置给定后的能级分类问题．它们是按原子核位形的对称点群的不可约表示分类的．但是我们必须强调一个明显的事实，这样求得的分类结果是对一定的原子核位形而言的，因为原子核移位后这样的位形对称性就要遭到破坏．我们通常所讲的位形都是指原子核处于平衡位置时的位形．这种情形下求出的分类结果即使当原子核发生小振动时仍继续具有一定的意义，但当振动不能再认为很小时，当然就失去意义．

这个问题在双原子分子中并不出现，因为它在原子核的任意位移下仍能保持它的轴对称性．对于三原子分子也发生类似的情形．它的三个原子核总是处于一平面内，这个面就是该分子的一个对称面．因此三原子分子的电子谱项永远能用这个平面进行分类（波函数对这个平面的反射为对称或反对称）．

对于多原子分子的基态电子谱项，存在着一个经验规则，根据这个规则绝大多数分子的基态电子波函数是全对称的（对于双原子分子，这个规则已经在§78中提及）．换句话说，这个波函数对分子对称群的所有元素都保持不变，也就是说，它属于该群的不可约单位表示．

群论的方法对分子振动的研究特别有用（E. P. Wigner, 1930）．在对这个问题进行量子力学研究之前，必须先作分子振动的纯经典研究，这种纯经典研究把分子看作是由许多相互作用粒

子(原子核)所组成的一个经典系统.

根据经典力学(见《力学》§23, §24),粒子数为N的一个系统(这些粒子不在一直线上)具有$3N-6$个振动自由度. 在$3N$个总自由度中,有整个系统的三个平动自由度和整个系统的三个转动自由度[①]. 作小振动的多粒子系统的能量表式可以写成:

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i,k} m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k+\frac{1}{2}\sum_{i,k}k_{ik}u_iu_k \tag{100.1}$$

式中的m_{ik}, k_{ik}是一些常系数,u_i是粒子离开平衡位置的位移矢量分量(下标i,k既标志粒子也标志矢量分量). 把u_i进行适当的线性变换以后,我们可以在(100.1)式中消去整个系统的平动和转动坐标,并且可以选取这样的振动坐标系,使得(100.1)式中的两个二次型都变成平方和. 再对这些振动坐标进行归一化,使得动能表式中的所有系数都等于1,结果就得以下形式的振动能量:

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i,\alpha}\dot{Q}^2_{\alpha i}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\omega^2_{\alpha}\sum_{i}Q^2_{\alpha i}, \tag{100.2}$$

振动坐标$Q_{\alpha i}$称为**简正坐标**;ω_α是相应的独立振动的频率. 有可能发生几个简正坐标对应于同一个频率的情形(称为**多重频率**). 简正坐标的下标α相当于不同频率的编号数,下标i ($i=1, 2, \cdots f_\alpha$)则为属于同一频率的各种不同坐标编号数(f_α称为该频率的**多重度**).

(100.2)式的分子能量必须对对称变换保持不变. 这意味着简正坐标组$Q_{\alpha i}$, $i=1, 2, \cdots f_\alpha$(α为给定)在分子对称点群的任一变换下相互变换,并使平方和$\sum_i Q^2_{\alpha i}$保持不变. 换句话说,属于同一振动频率的一组简正坐标给出了分子对称群的一个不可约表示,该频率的多重度就是这个表示的维数. 这个表示的不可约性,与

---

① 如果所有粒子都在一直线上,振动自由度数就等于$3N-5$(这种情形下只能有两个转动自由度,因为线型分子的绕轴自转是没有意义的).

§ 96 中对薛定谔方程之解所作的论证相同. 两个不等价的不可约表示能够具有相同的频率, 这是极为偶然的例外. 需要保留的例外仍然是特征标为相互复共轭的两个不可约表示. 由于简正坐标的物理实质, 它们只能是实量, 因此两个相互复共轭的表示从物理上讲应该对应于同一本征频率而具有两倍的多重度.

根据以上这些考虑, 我们可以不必具体求解简正坐标这个复杂问题, 就有可能对分子的各种本征振动进行分类. 为此, 必须首先求出(根据下面描述的方法)所有振动坐标合在一起所给出的表示, 我们把它称为**总振动表示**. 这个表示是可约的, 把它分解成为不可约部分后即可求得各本征频率的多重度以及各相应振动的对称性质. 同一个不可约表示有可能在这个总表示中出现若干次, 这就表明存在着若干个不同的频率但具有相同的多重度和相同的振动对称性.

我们从下列事实出发寻求这个总表示. 群表示的特征标对基函数的线性变换是不变的. 因此我们可以不用简正坐标为基函数来计算特征标, 而用原子核离开平衡位置的位移矢量分量 u_i 作为基函数来计算这个总表示的特征标.

当我们计算点群中某一元素 G 的特征标时, 只需考虑在 G 的变换下保持不动(更确切地说, 保持其平衡位置不动)的那些原子核. 因为在 G 的旋转或反射下, 如果原子核 1 变到了相同原子核 2 原先所在的位置, 这就意味着 G 的操作使核 1 的位移变成了核 2 的位移. 换句话说, G_{ik} 矩阵的第 i 行(对应于该原子核的位移 u_i)中就不存在对角矩阵元. 另一方面, 在 G 的操作下, 平衡位置保持不变的那些原子核的位移矢量分量只能变换成为它们自身的组合, 因此可以把它们和其余原子核的位移矢量区分开来考虑.

我们先考虑转角为 φ 的绕某一对称轴的旋转 $C(\varphi)$. 设 u_x, u_y, u_z 是某原子核的位移矢量分量, 这个原子核的平衡位置正好在

对称轴上，因而不受旋转 $C(\varphi)$ 的影响．这些分量，和任一普通矢量（极矢量）的分量一样，在转动下是按以下公式变换的（z 轴为对称轴）：

$$u'_x = u_x \cos\varphi + u_y \sin\varphi,$$
$$u'_y = -u_x \sin\varphi + u_y \cos\varphi,$$
$$u'_z = u_z.$$

它的特征标，也就是变换矩阵的对角项之和，等于 $1+2\cos\varphi$．如果在这个对称轴上共有 N_C 个原子核，总特征标就等于

$$N_C(1+2\cos\varphi), \qquad (100.3)$$

但是这个特征标是对应于所有 $3N$ 个位移 u_i 的变换，因此必须从中分离出整个分子的平动和转动（小转动）变换．平动变换是由分子质心的位移矢量 $\boldsymbol{U}$ 确定的，它的特征标因此是 $1+2\cos\varphi$．整个分子的转动是由转角矢量①$\delta\Omega$ 确定的．矢量 $\delta\Omega$ 是一个轴矢量．但是对坐标系的旋转而言，轴矢量和极矢量是一样的．因此矢量 $\delta\Omega$ 所对应的特征标也是 $1+2\cos\varphi$．总计起来，(100.3)式中必须减去 $2(1+2\cos\varphi)$．因此在总振动表示中旋转 $C(\varphi)$ 的特征标 $\chi(C)$ 等于

$$\chi(C) = (N_C - 2)(1+2\cos\varphi). \qquad (100.4)$$

单位元素的特征标显然等于总的振动自由度：$\chi(E) = 3N-6$（可从 $N_C = N, \varphi = 0$ 的(100.4)式求出）．

应用同样的方法，我们可以算出旋转-反射变换 $S(\varphi)$（绕 z 轴转 φ 角再对 xy 平面反射一次）的特征标．此时每一矢量按下列公式变换：

$$u'_x = u_x \cos\varphi + u_y \sin\varphi,$$

① 大家知道，无限小转角可以看作一个矢量 $\delta\Omega$，这个矢量的绝对值等于转角，它的方向沿着按右手螺旋法则规定的转轴方向．这样定义的 $\delta\Omega$ 显然是一个轴矢量．

$$u'_y = -u_x \sin\varphi + u_y \cos\varphi,$$
$$u'_z = -u_z,$$

它所对应的特征标为$(-1+2\cos\varphi)$. 因此在 $3N$ 个位移 u_i 所给出的表示中，它的特征标为

$$N_S(-1+2\cos\varphi), \tag{100.5}$$

N_S 是在操作 $S(\varphi)$ 下保持不动的原子核数，这个数显然只能等于 0 或 1. 质心的位移矢量 $\boldsymbol{U}$ 对应于特征标 $-1+2\cos\varphi$. 矢量 $\delta\boldsymbol{\Omega}$ 是一个轴矢量，它对坐标系的反演保持不变. 另一方面，旋转-反射变换 $S(\varphi)$ 可表成

$$S(\varphi) = C(\varphi)\sigma_h = C(\varphi)C_2 I = C(\pi+\varphi)I$$

亦即旋转 $\pi+\varphi$ 角后再来一次反演. 所以对矢量 $\delta\boldsymbol{\Omega}$ 讲来，$S(\varphi)$ 的特征标等于 $C(\pi+\varphi)$ 的特征标，也就是等于 $1+2\cos(\pi+\varphi) = 1-2\cos\varphi$. 因为 $(-1+2\cos\varphi)+(1-2\cos\varphi)=0$，所以(100.5)式就是总表示中旋转-反射变换 $S(\varphi)$ 的特征标 $\chi(S)$:

$$\chi(S) = N_S(-1+2\cos\varphi) \tag{100.6}$$

特殊情形下，对平面反射的特征标$(\varphi=0)$为 $\chi(\sigma)=N_\sigma$，反演的特征标$(\varphi=\pi)$为 $\chi(I)=-3N_I$.

这样求出了总振动表示的特征标 χ 以后，就只需把它分解成为不可约表示，应用(94.16)式以及 § 95 中所给的特征标表就能办到(见本节例题).

线型分子的振动分类不需要应用群论. 总的振动自由度是 $3N-5$. 其中必须把两类振动区分开来，一类是诸原子保持在一直线上，另一类则不属于这种情况①. N 个粒子在同一直线上运动时的自由度等于 N，其中的一个相当于整个分子的平动自由度. 因此诸原子保持在一直线上振动的简正坐标数等于 $N-1$.

① 如果该分子对称于轴线的中点，还会出现另一种振动特点，见本节题 10.

一般讲来，它和 $N-1$ 个不同的本征频率相对应．其余的 $(3N-5)-(N-1)=2N-4$ 个简正坐标，相当于破坏分子共线的各种振动，它们与 $N-2$ 个不同的双重简并频率相对应① (每一个频率有两个简正坐标，分别在两个正交平面中作同样的振动)．

习　　题

1. 试求 NH_3 分子(一个等边三角锥，原子 N 在顶点，三个 H 原子在底角，见图 41)简正振动的分类．

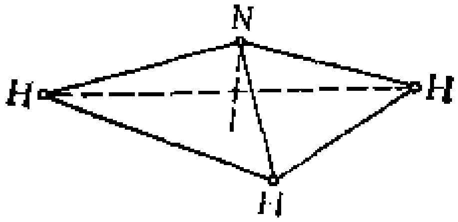


图 41

解　这个分子的对称点群为 C_{3v}．绕三阶轴旋转只有一个原子(N)不动，对 σ_v 反射有两个原子不动(N 和一个 H)．根据(100.4)，(100.6)式求得总表示的特征标为：

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
6	0	2

把这个表示分解为不可约部份，结果发现含有两个 A_1 表示和两个 E 表示．因此有两个无简并的频率对应于两个 A_1 型的振动，保持着该分子的全部对称性(称为完全对称的振动)，还有两个双重简并的频率，它们的简正坐标按 E 表示变换．

2. 同题 1，但为 H_2O 分子(图42)．

解　对称群为 C_{2v}．C_2 变换使 O 原子保持不动，σ_v 变换时(对分子平面的反射)三个原子都不动，σ'_v 反射时只有 O 原子不动．总振动表示的特征标为：

E	C_2	σ_v	σ'_v
3	1	3	1

① 应用 $C_{\infty v}$ 群不可约表示的记号(见 § 98)，我们可以说，有 $N-1$ 个振动是 A_1 型的，有 $N-2$ 个振动是 E_1 型的．

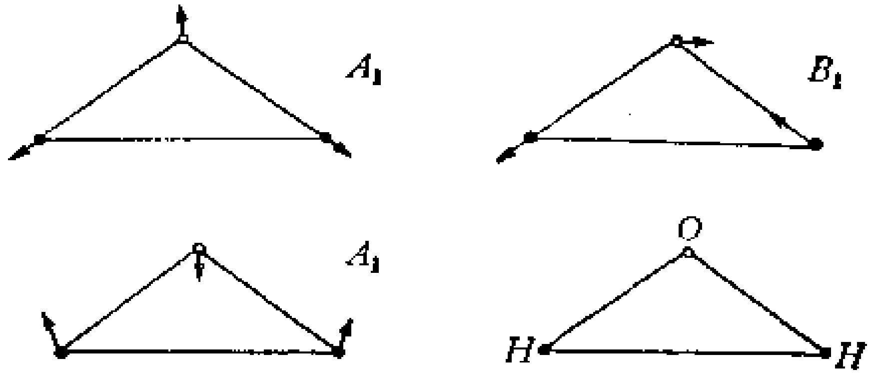


图 42

这个表示可分解成 $2A_1$、$1B_1$ 不可约表示，也就是说，存在着两个全对称振动和一个对称性为 B_1 表示的振动，所有的频率都是无简并的．图 42 中画出了三个相应的简正振动．

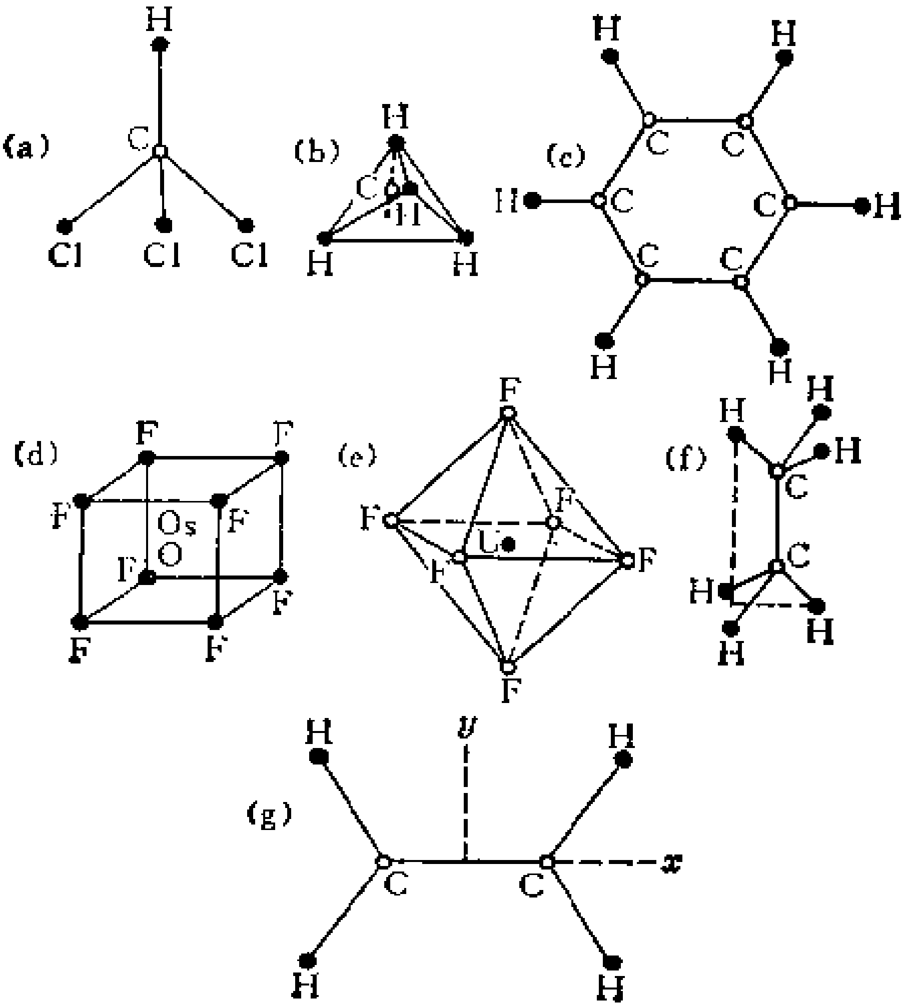


图 43

3. 同题 1，但分子为 $CHCl_3$(图 43a).

解 分子对称群为 C_{3v}. 用同一方法我们求得三个 A_1 型的全对称振动和三个 E 型的双重简并振动.

4. 同题 1，但分子为 CH_4(C 原子处于四面体的中心，四个 H 原子在顶角，图 43b).

解 分子对称群为 T_d，振动为 $1A_1, 1E, 2F_2$.

5. 同题 1，但分子为 C_6H_6(图 43c).

解 分子对称群为 D_{6h}. 振动为:

$$2A_{1g}, 1A_{2g}, 1A_{2u}, 1B_{1g}, 1B_{1u}, 1B_{2g}, 3B_{2u},$$
$$1E_{1g}, 3E_{1u}, 4E_{2g}, 2E_{2u}.$$

6. 同题 1，但分子为 OsF_8(Os 原子在立方体的中心，F 原子在顶角上，图 43d).

解 分子对称群为 O_h. 振动为:

$$1A_{1g}, 1A_{2u}, 1E_g, 1E_u, 2F_{1u}, 2F_{2g}, 1F_{2u}$$

7. 同题 1，但为 UF_6 分子(U 原子处于八面体中心，F 原子在顶角上，图 43e).

解 分子对称群为 O_h. 振动为:

$$1A_{1g}, 1E_g, 2F_{1u}, 1F_{2g}, 1F_{2u}.$$

8. 同题 1，但分子为 C_2H_6(图 43f).

解 分子对称群为 D_{3d}. 振动为:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2A_{2u}, 3E_g, 3E_u.$$

9. 同题 1，但分子为 C_2H_4(图 43g；所有原子在同一平面内).

解 分子对称群为 D_{2h}. 振动为:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2B_{1g}, 1B_{1u}, 2B_{3u}, 1B_{2g}, 2B_{2u}.$$

(所取的坐标轴见该图).

10. 同题 1，但为一线型分子，由 N 个原子所组成并且对称于它的中点.

解 除了本节所讲的线型分子的振动分类外，还需要考虑对中点反演的性质. 存在着两种不同的情况，要看 N 是偶数还是奇数.

如果 N 是偶数($N=2p$)，该分子的中点处就不存在原子. 给出了该分子半截 p 个原子沿轴线的独立位移后，可令其余的 p 个原子具有与前者相等和相反的位移，结果就有 p 个振动使诸原子保持在轴线上并且对称于它的中点，其余的 $(2p-1)-p=p-1$ 个共线振动对中点则是反对称的. 此外，p 个

原子不处于同一直线上的运动自由度为 $2p$. 我们令对称置放的原子具有相等和相反的位移, 就得到 $2p$ 个对称的振动, 但在其中必须扣掉相当于分子转动的两个自由度. 因此共有 $p-1$ 个双重简并的频率使得原子离轴振动并且对称于它的中点, 其余 $(2p-2)-(p-1)=p-1$ 个双重简并频率相当于对中点反对称的振动. 应用 $D_{\infty h}$ 群不可约表示的名称(见§98末段), 我们可以说, A_{1g} 型的振动有 p 个, A_{1u}, E_{1g}, E_{1u} 型的振动各有 $p-1$ 个.

如果 N 是奇数 $(N=2p+1)$, 经过类似的分析可以证明, A_{1g}, A_{1u}, E_{1u} 型的振动各有 p 个而 E_{1g} 型的振动有 $p-1$ 个.

§101 振动能级

从量子力学的观点看来, 分子的振动能量由下列哈密顿量的本征值所确定:

$$\hat{H}^{(v)}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{i=1}^{f_\alpha}\hat{P}_{\alpha i}^2+\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\omega_\alpha^2\sum_{i=1}^{f_\alpha}Q_{\alpha i}^2, \qquad (101.1)$$

式中的 $\hat{P}_{\alpha i}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_{\alpha i}}$ 是简正坐标 $Q_{\alpha i}$ 所对应的动量算符. 由于这个哈密顿量可以分解成独立项 $(\hat{P}_{\alpha i}^2+\omega_\alpha^2 Q_{\alpha i}^2)$ 之和, 它的能级就可以表成下列求和式:

$$E^{(v)}=\hbar\sum_{\alpha}\omega_\alpha\sum_{i}\left(v_{\alpha i}+\frac{1}{2}\right)=\sum_{\alpha}\hbar\omega_\alpha\left(v_\alpha+\frac{f_\alpha}{2}\right), \qquad (101.2)$$

式中的 $v_\alpha=\sum_i v_{\alpha i}$, f_α 是频率 ω_α 的多重度. 它的波函数等于相应线性谐振子波函数的乘积:

$$\psi=\prod_{\alpha}\psi_\alpha, \qquad (101.3)$$

$$\psi_\alpha=\text{常数}\times\exp\left(-\frac{1}{2}c_\alpha^2\sum_i Q_{\alpha i}^2\right)\prod_i H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}). \qquad (101.4)$$

H_v 代表 v 阶厄密多项式, $c_\alpha=\sqrt{\omega_\alpha/\hbar}$. 如果 ω_α 中存在着多重频率, 振动能级一般讲来是简并的. (101.2)式中的能量仅依赖于求和 $v_\alpha=\sum_i v_{\alpha i}$. 因此能级简并度等于用 $v_{\alpha i}$ 凑成一组给定 v_α 的拼

凑方式数. 对于单个 v_α 讲来, 拼凑方式数为①

$$\frac{(v_\alpha+f_\alpha-1)!}{v_\alpha!(f_\alpha-1)!}.$$

因此总简并度为:

$$\prod_\alpha \frac{(v_\alpha+f_\alpha-1)!}{v_\alpha!(f_\alpha-1)!}. \tag{101.5}$$

对于双重简并的频率, 这个乘积中的因子等于 $v_\alpha+1$, 三重简并频率的因子则为 $\frac{1}{2}(v_\alpha+1)(v_\alpha+2)$.

必须指出的是, 以上的简并度仅仅对纯粹的谐振动才成立. 当我们在哈密顿量中考虑了简正坐标的更高次幂(非谐振动)以后, 这个简并会被解除, 即使不是完全的解除(进一步讨论见 § 104).

属于同一简并振动谱项的一组(101.3)式的波函数, 给出了分子对称群的某个表示(这个表示一般是可约的). 但是, 属于不同频率的函数组是相互独立变换的. 因此由(101.3)式的所有波函数给出的一个表示, 等于由(101.4)式的函数组所给出的各个表示的直积, 所以我们只要研究后一种表示就可以了.

(101.4) 式中的指数因子对所有的对称变换保持不变. 在厄密多项式中, 只有幂次相同的项能够进行相互变换(对称变换显然不会改变每项的幂次). 另一方面, 每一厄密多项式完全由它的最高次项所决定, 即可写作

$$\prod_{i=1}^{f_\alpha} H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}) = \text{常数}\ Q_{\alpha 1}^{v_{\alpha 1}} Q_{\alpha 2}^{v_{\alpha 2}} \cdots Q_{\alpha f_\alpha}^{v_{\alpha f_\alpha}} + \text{低次项},$$

因此我们只要考虑最高次项就可以了.

具有相同 $v_\alpha=\sum_i v_{\alpha i}$ 值的各个函数属于同一谱项. 因此把 v_α

① 等于 v_α 个球放到 f_α 个匣子中的置放方式数.

个 $Q_{\alpha i}$ 相乘起来，它们的各种乘积可以给出一个表示，这个表示就是以 $Q_{\alpha i}$ 为基的不可约表示的 v_α 次对称乘积（见 § 94）(L. Tisza, 1933).

对于一维表示，它的 v 次对称乘积的特征标显然是①

$$\chi_v(G)=[\chi(G)]^v.$$

对二维和三维表示讲来，最好应用以下的数学技巧.②不可约表示各个基函数的平方和对所有的对称变换保持不变．因此可以把这组基函数形式地看作是一个二维或三维矢量的各个分量，并把对称变换看作是作用在这个矢量上的某种旋转(或反射)．需要强调的是，这样的旋转和反射不能和实际的对称变换混为一谈，它们(对于每一个给定的群元素 G)还依赖于所考虑的表示.

我们进一步考虑二维表示．设 $\chi(G)$ 为所给二维表示中某一群元素的特征标，且有 $\chi(G)\neq 0$．一个二维矢量在平面中旋转 φ 角后，它的 x, y 分量的变换矩阵的对角矩阵元之和等于 $2\cos\varphi$. 如令

$$2\cos\varphi=\chi(G), \tag{101.6}$$

我们就可以求出这个不可约表示中元素 G 形式上所对应的转角 φ. 这个表示自身的 v 次对称乘幂，是由 $v+1$ 个基函数 $x^v, x^{v-1}y, \cdots y^v$ 给出的．这个 v 次对称乘幂表示的特征标为③

$$\chi_v(G)=\frac{\sin(v+1)\varphi}{\sin\varphi}. \tag{101.7}$$

$\chi(G)=0$ 的情形需要特殊的考虑，因为零特征标既可能是旋转 $\pi/2$ 角也可能是反射．如果 $\chi(G^2)=-2$，则为旋转 $\pi/2$ 角，而

---

① 我们采用 $\chi_v(G)$ 记号代替不方便的 $[\chi^v](G)$.

② 这个办法是由 A. C. Компанеец(1940)采用的.

③ 计算 $\chi_v(G)$ 时最好采用下列形式的基函数:

$$(x+iy)^v, (x+iy)^{v-1}(x-iy), \cdots (x-iy)^v,$$

此时的旋转变换矩阵是对角的，对角元素之和为:

$$e^{iv\varphi}+e^{i(v-2)\varphi}+\cdots+e^{-iv\varphi}.$$

$\chi_v(G)$为:

$$\chi_v(G)=\frac{1+(-1)^v}{2}. \tag{101.8}$$

如果 $\chi(G^2)=2$, 则 $\chi(G)$必须看作反射(即 $x\to x, y\to -y$ 的变换)的特征标, 此时

$$\chi_v(G)=\frac{1+(-1)^v}{2}, \tag{101.9}$$

同法可得三维表示对称乘幂的特征标公式. 所给表示中群元素所对应的那种形式上的旋转或反射, 很易利用表 7(§ 95)求出. 这种形式上的变换, 就是坐标系按所给表示变换的那个同构群中与所给 $\chi(G)$值相对应的那个变换. 例如对于 $\boldsymbol{O}$ 群和 $\boldsymbol{T}_d$ 群的 F_1 表示, 我们应取 $\boldsymbol{O}$ 群的变换; 但对于这两个群的 F_2 表示, 我们应取 $\boldsymbol{T}_d$ 群的变换. 它们的特征标 $\chi_v(G)$我们不在这里推导

§ 102 分子对称位形的稳定性

当原子核具有对称位形时, 如果对称群具有一个或一个以上的维数大于 1 的不可约表示, 则分子的一个电子谱项有可能是简并的. 我们要问, 这样的对称位形是不是该分子的一个稳定平衡位形. 我们完全不考虑自旋的影响(如果它存在的话), 因为这种影响在多原子分子中通常可以略去不计. 我们要讲的电子谱项简并性因此和自旋无关, 仅仅是轨道简并性.

如果所给位形是稳定的, 作为核距函数的分子能量在所给位形下必是一极小值. 这就意味着, 原子核小位移时, 能量的改变式中不能含有这种位移的线性项.

设 $\hat{H}$ 为该分子电子态的哈密顿算符, 原子核的间距是它的一些参量. 当原子核具有所给的对称位形时, 我们把这个哈密顿算符记作 $\hat{H}_0$. 可以取简正振动坐标 $Q_{\alpha i}$ 作为确定原子核小位移的各

个量. 把 $\hat{H}$ 展成 $Q_{\alpha i}$ 的幂级数后可得:

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\sum_{\alpha,i}V_{\alpha i}Q_{\alpha i}+\sum_{\alpha,\beta,i,k}W_{\alpha i,\beta k}Q_{\alpha i}Q_{\beta k}+\cdots, \qquad (102\cdot 1)$$

V, W…等等展开系数只是电子坐标的函数. 在对称变换下, $Q_{\alpha i}$ 诸量变为相互间的组合, 此时(102·1)式中的各个和变成同一类型的另一些和. 因此我们可以把对称变换形式地看作 $Q_{\alpha i}$ 不变时这些和中的系数的变换. 特别是 $V_{\alpha i}$ 系数(α 值为给定的一组系数)将和坐标 $Q_{\alpha i}$ 一样按对称群的同一表示变换. 这是因为哈密顿量对所有的对称变换保持不变, 它的展式中的每一个齐次项包括线性项在内也将对所有的对称变换保持不变①.

我们来考虑某个简并的(在对称位形下)电子谱项 E_0. 原子核的位移破坏了分子的对称性, 一般讲来它会引起谱项的分裂. 近似到核位移的线性项为止, 谱项的分裂值由展开式(102·1)中线性项的矩阵元所组成的一个久期方程所确定, 这种矩阵元为

$$V_{\rho\sigma}=\sum_{\alpha,i}Q_{\alpha i}\int\psi_\rho V_{\alpha i}\psi_\sigma dq, \qquad (102\cdot 2)$$

式中的 ψ_ρ, ψ_σ 是属于所考虑简并谱项的电子态波函数(已选为实函数). 对称位形的稳定性要求与 Q 成正比的分裂值等于零, 也就是要求这个久期方程所有的根全都等于零, 这就意味着 $V_{\rho\sigma}$ 矩阵本身必须等于零. 当然, 我们只应该考虑破坏分子对称性的那些简正振动, 也就是说应该把全对称振动(对应于群的单位表示)事先除去.

由于 $Q_{\alpha i}$ 是任意的, 所以若(102·2)式的矩阵元等于零则只能是以下的所有积分等于零:

---

① 严格讲来, $V_{\alpha i}$ 应按 $Q_{\alpha i}$ 的复共轭表示变换. 但是正如我们已经指出的, 如果这两个复共轭表示并不相同, 那么从物理上讲来应该把它们合在一起看成一个维数加倍的表示. 所以以上的声明并不重要.

$$\int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma dq. \qquad (102.3)$$

令 D^{el} 为电子波函数 ψ_ρ 借以变换的不可约表示，D_α 为$V_{\alpha i}$ 借以变换的不可约表示；我们已经讲过，表示 D_α 就是简正坐标 $Q_{\alpha i}$ 借以变换的那个表示．根据 § 97 中的结论，如果$[D^{(el)2}]\times D_\alpha$ 中含有单位表示也就是$[D^{(el)2}]$中含有 D_α，则(102·3)式的积分不等于零．反之则所有的积分都等于零．

由此可见，如果表示$[D^{(el)2}]$中不含有标志分子振动的任何一个 D_α 不可约表示(单位表示除外)，所给的对称位形就是稳定的．对于无简并的电子态讲来，这个条件总能得到满足，因为一维表示自身的对称乘幂是一个单位表示．

举 CH_4 型的分子为例，其中的一个原子(C)处于中心，另四个原子(H)处于四面体的四个顶角上．这样的位形具有 T_d 对称性．简并电子谱项相当于这个群中的 E, F_1，F_2 表示．该分子具有一个 A_1 型简正振动(全对称振动)，一个 E 型双重简并振动和两个 F_2 型三重简并振动(见 § 100，题 4)．E, F, F_2 自身的对称乘积为

$$[E^2]=A_1+E,\ [F_1^2]=[F_2^2]=A_1+E+F_2.$$

我们看到，每个中至少含有一个 E 或 F_2 表示，因此对简并电子态讲来所考虑的四面体位形是不稳定的．

这个结论构成一个普遍规律，称为**杨-特勒定理**(H. A. Jahn, E. Teller, 1937)：当存在简并电子态时，原子核的任何对称位形(共线时除外)都是不稳定的．由于这种不稳定性，原子核以破坏这种对称位形的方式运动，谱项的简并性就完全解除．我们可以这样说，一个对称(非共线的)分子的电子基项只能是非简并的．①

刚才讲过线型分子是一个例外．这一点不用群论也易证明．

① 由于对称性相同而使简并电子态中的对称性遭受破坏这一物理概念是由朗道（1934）提出的．杨和特勒考虑了分子中所有可能的各种原子核对称位形并用以上方法逐个加以考察后证明了这个定理．

原子核的离轴位移是具有ξ和η分量的一个普通矢量(ζ轴沿分子轴)．我们在§87中看到，这种矢量的矩阵元中只有角动量的轴分量Λ值改变1的那些跃迁矩阵元才不等于零．另一方面，线型分子简并谱项的两个态分别具有角动量轴分量值Λ和$-\Lambda$($\Lambda\geqslant1$)．这两个态间的跃迁至少要使Λ的改变值等于2，因此矩阵元总是等于零．由此可见，分子中原子核的共线位形有可能是稳定的，即使电子态为简并．

对定理的一个建设性的普遍证明出于以下的考虑(E. Ruch, 1957)．由于原子核的位形对称性而导致的电子态的简并，仅当分子的对称点群中至少出现一个阶数$n>2$的旋转(C_n)轴或旋转-反射(S_n)轴时才有此可能．此时相互简并态的波函数(即表示$D^{(el)}$的那些基函数)中至少有一个波函数的电子密度$\rho=|\psi|^2=\psi^2$对该轴不是旋转不变的，电子的电场将和电子密度一样对该轴也不对称．在一个(非共线)分子中，存在着一些不在轴上的等价核，在C_n或S_n旋转下相互易位．因此从电场看来这些等价核所处的位置是不等价的．但是电场内一组带电粒子的各个平衡位置的等价性并不需要电场本身的对称性，这样的事是不可能的，除非是巧合．

对定理的系统证明不过是上述物理情况的一种数学具体化．让我们来指出这个证明的结构(E. Ruch, A. schönhofer, 1965)．

我们来考虑(非线型分子中)某个核a，它不在分子的"心"上(即不在群中对称变换的固定点上)；也不在对称主轴上，如果有这样的主轴的话①．设$\boldsymbol{H}$为保持核a不动的所有分子对称变换的集合，$\boldsymbol{H}$是分子总对称群$\boldsymbol{G}$的一个子群，它可能是$\mathbf{C}_1$, $\mathbf{C}_s$, $\mathbf{C}_n$, $\mathbf{C}_{nv}$诸点群之一．在$\boldsymbol{G}$中而不在$\boldsymbol{H}$中的那些变换把核a变到其它等

① 所谓主轴是指(立方体群和二十面体群以外的对称群中)$n>2$的C_n或S_n轴．

价核 a', a'', …的位置上去．设 s 为这组等价核的数目，子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶显然等于 g/s，g 是整群 $\boldsymbol{G}$ 的阶(即 s 为子群 $\boldsymbol{H}$ 在群 $\boldsymbol{G}$ 中的指数)①．

s 的数目至少是 3．因为维数大于 1 的不可约表示 $D^{(el)}$的存在，至少要有一个阶数高于 2 的对称轴(已经讲过)，根据所述条件，核 a 不在这个主轴上．

群 $\boldsymbol{G}$ 的表示 $D^{(el)}$对于对称性较低的群 $\boldsymbol{H}$ 而言一般是可约的．我们假定它分解成为 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示时含有一个维数为 1 的表示 $d^{(el)}$．它是由一个电子波函数 ψ 给出的，ψ 是 $D^{(el)}$表示的基函数之一．由于 $d^{(el)}$的维数为 1，$\rho=\psi^2$ 对 $\boldsymbol{H}$ 中的所有变换保持不变，也就是给出了该群的一个单位不可约表示．

$\boldsymbol{H}$ 的这种单位表示也可以用原子 a 的位移之一 Q_a 为基矢得到，这个位移沿着从分子中心到核 a 的径矢．

对这个位移施行 $\boldsymbol{G}$ 中的所有操作后，得到群 $\boldsymbol{G}$ 的一个 D_Q 表示(一般为可约)的基组．由于在 $\boldsymbol{G}$ 中而不在 $\boldsymbol{H}$ 中的每个变换把位移 Q_a 变换到其它 s-1 个等价核 a', a'', …，中的一个位移上，而不同核的位移当然是线性独立的，所以 D_Q 的维数为 s．构成 D_Q 基组的位移 Q_a，$Q_{a'}$，…肯定地不能对应于整个分子的移动或转动：如果有三个或更多个等价核的话，它们的径向位移不能组合成为分子的这些位移．

同理，对函数 $\rho=\psi^2$ 施行所有变换后可得群 $\boldsymbol{G}$ 的一个表示 D_ρ．D_ρ 的维数可能是 s 也可能小于 s，因为我们没有理由假定 s 个函数 $\rho, G'\rho, G''\rho$，…都是线性独立的．但是我们可以说，如果

① 群 $\boldsymbol{G}$ 的所有元素可以分成 S 个陪集 $\boldsymbol{H}, G'\boldsymbol{H}, G''\boldsymbol{H}$, …，其中 G', G'', …是把核 a 变换到 a', a'', …的元素．

表示 D_p 不同于 D_Q，那么它一定整个地包含在 D_Q 内①．此外，它一定不是单位表示，因为 ψ^2 对整群 $\boldsymbol{G}$ 而言肯定不是不变的；只有维数超过 1 的不可约表示 $D^{(el)}$ 的基函数的平方和才是不变的．

表示 D_Q 和 D_p 的这些性质立刻能给出所需的结论：D_Q 是总振动表示的一部分，D_p 是$[D^{(el)2}]$表示的一部分，不含单位表示．D_Q 中包含了 D_p，这就说明了$[D^{(el)2}]$中至少含有一个非单位振动表示 D_a，这正是我们要证明的．

上述论证中，我们假定了 $D^{(el)}$ 分解成为子群 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示时含有一个维数为 1 的表示．这个假定在绝大多数情况下是正确的．例如，当 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{C}_1, \boldsymbol{C}_s, \boldsymbol{C}_2, \boldsymbol{C}_{2v}$ 时肯定是正确的(因为这些群的所有不可约表示的维数为1)．当 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{C}_n$，$\boldsymbol{C}_{nv}$ 而 $n>2$ 时也肯定是正确的，只要 $D^{(el)}$ 的维数为奇数(因为 $\boldsymbol{C}_n$ 和 $\boldsymbol{C}_{nv}$ 群只有维数为 1 或 2 的不可约表示)．考察点群不可约表示的特征标表以后，可以看到一个例外，这就是立方体群 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{O}, \boldsymbol{T}_d, \boldsymbol{O}_h$ 的二维表示相对于子群 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{C}_4, \boldsymbol{C}_{4v}$.

让我们取 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{O}$ 和 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{C}_4$ 这个特例，它只影响到表示的名称．两个电子波函数 ψ_1，ψ_2 给出 $\boldsymbol{O}$ 群的 $D^{(el)}=E$ 表示以及子群 $\boldsymbol{C}_4$ 的 $d^{(el)}=E$ 表示，由乘积 ψ_1^2，ψ_2^2，$\psi_1\psi_2$ 给出的后一表示为 $[E^2]=A+E$．以核 a 的任一位移矢量 Q_a 的三个分量为基，可得同样的 $\boldsymbol{C}_4$ 表示．在这种情形下，$\boldsymbol{O}$ 的 D_p 表示为$[D^{(el)2}]=A_1+E$，不含对应于整个分子移动或转动矢量的 F_2 表示，它同时含有单位表示和一个非单位表示．由于 D_p 包含在(理由如前)D_Q(维数为

---

① 这个论断的含义如下．设子群 $\boldsymbol{H}$ 的一个表示(维数为 f)是由几套不同的基组函数给出的，并设对其中的一套施行 $\boldsymbol{G}$ 中的所有变换后给出 $\boldsymbol{G}$ 的一个 sf 维表示，s 是子群 $\boldsymbol{H}$ 在 $\boldsymbol{G}$ 中的指数．那么我们就可以这样说，对任何其它一套基组施行同样的变换后所得的一个 $\boldsymbol{G}$ 群表示，或者和前一个表示相同或者完全包含在前一个表示内．严格证明见 E. Ruch 和 A. Schönhofer, Theoretica Chimica Acta **3**, 291, 1965.

$3s$)内，这就证明了这些情况下分子也是不稳定的①.

与本章之初所作的声明相一致，以上的全部讨论中我们把电子态的简并性完全归结为纯轨道的来源. 但可指出，即使计及自旋-轨道作用和自旋-自旋作用，杨-特勒定理仍能成立，唯一区别是，在自旋为半整数的(非线型)分子中克喇末双重简并不会导致不稳定性，这和§60中证明的普遍定理相一致. 后者对应于双点群的二维双值不可约表示. 这种情形下所以没有不稳定性，可以从以下纯形式的论证中看出. 在$D^{(el)}$为双值表示的情形下，求(102·3)矩阵元的选择定则时，我们必须考虑反对称乘积$\{D^{(el)2}\}$而不是对称乘积(见§99). 但对维数为2的每个双值不可约表示讲来，反对称乘积均为单位表示，这就是说，这些乘积中肯定不含与分子的任何非全对称振动相对应的那些表示.

§103 陀螺转动的量子化

在多原子分子转动能级的研究中，往往由于在研究转动时必须同时研究振动而遇到了困难. 作为初步例子，让我们把转动的分子看作一个刚体(一个陀螺)，亦即具有"刚性联结"的原子.

令ξ,η,ζ为一坐标系，它的三个坐标轴沿着陀螺的三个转动惯量主轴并随陀螺一起转动. 把经典能量表式中的转动角动量分量J_ξ, J_η, J_ζ改成相应的算符以后，即得相应的哈密顿量:

$$\hat{H}=\frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{\hat{J}_\xi^2}{I_A}+\frac{\hat{J}_\eta^2}{I_B}+\frac{\hat{J}_\zeta^2}{I_C}\right), \tag{103.1}$$

式中的I_A, I_B, I_C是陀螺的三个主转动惯量.

旋转坐标系中角动量分量算符$\hat{J}_\xi, \hat{J}_\eta, \hat{J}_\zeta$间的对易关系不是那么明显的，因为角动量分量$\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$间的通常对易关系式是在定

① 还有一个例外是二十面体群的4维表示. 作类似的处理后得到同样的结论.

坐标系中推导出来的．但是，它们很易用以下公式求出

$$(\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{a})(\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{b})-(\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{b})(\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{a})=-i\hat{\mathbf{J}}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b}), \tag{103.2}$$

式中 **a**, **b** 是标志该刚体的两个任意对易矢量．把上式左边写在 x, y, z 定坐标系中，应用角动量分量间以及它们和任一矢量的分量间的普通对易法则，很易验证以上等式是成立的．

现在设 **a** 和 **b** 是沿 ξ 和 η 轴的单位矢量．则 $\mathbf{a}\times\mathbf{b}$ 是沿 ζ 轴的单位矢量，由(103.2)给出

$$\hat{J}_\xi\hat{J}_\eta-\hat{J}_\eta\hat{J}_\xi=-i\hat{J}_\zeta, \tag{103.3}$$

同法可得另外两个对易式．于是旋转坐标系中角动量分量算符的对易式与定坐标系中的区别仅在于式右差了一个符号①．由此可知，根据以前的对易式求得的本征值以及矩阵元等等公式只要一律改成它们的复共轭式，就能对 J_ξ, J_η, J_ζ 适用．特别是 J_ζ 的本征值(本节中记作 k，而 J_z 的本征值记作 M)的取值为 $k=-J, \cdots, +J$，J 是一个整数，即陀螺角动量的值．

球型陀螺

现在来求转动陀螺的能量本征值，最简单的情形是刚体的三个主转动惯量全都相等：$I_A=I_B=I_C=I$．当分子的对称群是一个立方体点群的时候就属于这种情形．(103.1)式的哈密顿量呈下列形式

$$\hat{H}=\hbar^2\hat{\mathbf{J}}^2/2I,$$

其本征值为

$$E=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1), \tag{103.4}$$

其中每个能级具有角动量相对于刚体本身的 $2J+1$ 个方向简并

① 这个事实表明，从所作用的陀螺波函数看来，x, y, z坐标系的转动等价于ξ, η, ζ坐标系的反转动．

性(即$J_\zeta=k$ 有 $2J+1$ 个值)①.

对称陀螺

当陀螺的主转动惯量只有两个相等时，即$I_A=I_B\neq I_C$时，也不难算出其能级. 具有二阶以上对称轴的一个分子就属于这种情形. 哈密顿量(103.1)呈下列形式:

$$\hat{H}=\frac{\hbar^2}{2I_A}(\hat{J}_\xi^2+\hat{J}_\eta^2)+\frac{\hbar^2}{2I_C}\hat{J}_\zeta^2$$

$$=\frac{\hbar^2}{2I_A}\hat{\mathbf{J}}^2+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{1}{I_C}-\frac{1}{I_A}\right)\hat{J}_\zeta^2, \qquad (103.5)$$

由此可见，具有确定的 J、k 值的态所具有的能量为

$$E=\frac{\hbar^2}{2I_A}J(J+1)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{1}{I_C}-\frac{1}{I_A}\right)k^2, \qquad (103.6)$$

此式给出了对称陀螺的能级.

球型陀螺中出现的对 k 值的简并在这里得到了部分的解除. 只有符号相反的两个 k 值具有相同的能量，这与角动量沿陀螺轴的两个相反方向相对应. 因此对称陀螺的能级($k\neq0$)都是双重简并的.

因此对称陀螺的定态要用三个量子数来描述: 角动量 J 及其沿陀螺轴的分量($J_\zeta=k$)以及沿空间固定的 z 轴的分量($J_z=M$); 陀螺的能量与最后一个量子数无关. 角动量及其沿空间固定轴的分量，以及沿刚性联结于一个物理系统上的轴分量②，三者之间所以能同时测量是由于算符 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 J_z 不但能相互对易而且还和算符 $\hat{J}_\zeta=\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{n}$ 对易，$\mathbf{n}$ 是沿 ζ 轴的单位矢量. 这一点可通过直接计算加以证明，但也能事先知道: 角动量算符是一个无限小转动算符，

---

① 今后我们不管角动量沿定坐标轴的 $2J+1$ 重方向简并性，这种简并总是存在的，但在物理上并不重要. 如果把它包括在内，一个球型陀螺的能级总简并度为$(2J+1)^2$

② 不要和沿两个空间固定轴的分量混淆起来(这两个分量不能同时测量).

而固定于陀螺上的两个矢量的标积 $\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}$ 对坐标轴的任意转动是不变的.

求对称陀螺的定态波函数于是就变成了求 $\hat{\mathbf{J}}^2$、$\hat{J}_z$ 和 $\hat{J}_\zeta$ 算符的共同本征函数. 这在数学上又和角动量本征函数在有限转动下的变换规律有关. 改变量子数的记号以后,(58.7)式的规律可写成

$$\psi_{JM}=\sum_k D_{kM}^{(J)}(\alpha,\beta,\gamma)\psi_{Jk}. \tag{103.7}$$

我们取 ψ_{JM} 为用定坐标 x, y, z 描述的陀螺状态波函数, ψ_{Jk} 为用附着在陀螺上的坐标轴 ξ, η, ζ 描述的状态波函数. 在和物理系统(例如陀螺)刚性连结的坐标系中, ψ_{Jk} 具有与系统的空间方向无关的定值 $\psi_{Jk}^{(0)}$. (103.7)式给出了 ψ_{JM} 对角度的依赖关系. 设 $|JM\rangle$ 态还具有确定的沿 ζ 轴的角动量分量值 k. 这意味着只有具有这个 k 值的 $\psi_{Jk}^{(0)}$ 才不等于零, 于是(103.7)的求和式中只剩下一项

$$\psi_{JMk}=\psi_{Jk}^{(0)}D_{kM}^{(J)}(\alpha,\beta,\gamma).$$

上式给出了状态波函数 $|JMk\rangle$ 和欧勒角的关系, 这些欧勒角定义了陀螺转轴和固定轴的关系. 采用下列波函数归一化条件:

$$\int|\psi_{JMk}|^2\sin\beta d\alpha d\beta d\gamma=1,$$

我们有

$$\psi_{JMk}=i^J\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}D_{kM}^{(J)}(\alpha,\beta,\gamma), \tag{103.8}$$

式中的相因子是这样选定的, 使得 $k=0$ 时(103.8)式的函数变成总角动量为 J、分量为 M 的自由(不附着于 ζ 轴)角动量本征函数, 亦即通常的(球谐)函数; 参考(58.25)式①.

---

① 不用有限转动理论直接推导(103.8)式见题 1, 用(103.8)式的波函数计算各种量的矩阵元见 §110 和 §87; 与双原子分子(无自旋)相应公式的差别仅在于量子数的名称(见 §82 第二个附注).

非对称陀螺

$I_A \neq I_B \neq I_C$ 时，能级的一般表式无法算出．角动量相对于陀螺方向的简并现在完全被解除，对每个给定的 J 值有 $2J+1$ 个无简并的能级．计算这些能级时，我们要从矩阵形式的薛定谔方程出发(O. Klein, 1929)．做法如下．

J 以及角动量 ζ 分量具有定值的陀螺状态波函数 ψ_{Jk} 就是上面导出的(103.8)式的函数(为方便计我们略去尾标M，因为能量和M无关)．在这些状态中，非对称陀螺的能量并不具有定值．另一方面，在定态中 J_ζ 分量并不具有定值，亦即能级没有确定的 k 值，定态波函数呈下列线性组合形式：

$$\psi_J = \sum_k c_k \psi_{Jk}, \tag{103.9}$$

式中已假定所有的函数具有公共的M值，代入薛定谔方程 $\hat{H}\psi_J = E_J\psi_J$ 中，得方程组

$$\sum_{k'} (\langle Jk|H|Jk'\rangle - E\delta_{kk'})c_{k'} = 0 \tag{103.10}$$

上式有解的条件为以下久期方程：

$$|\langle Jk|H|Jk'\rangle - E\delta_{kk'}| = 0, \tag{103.11}$$

此式的根给出陀螺的能级，然后用(103.10)给出使哈密顿量对角化的(103.9)式中的线性组合系数，亦即给出具有给定 J 值(及M值)的陀螺定态波函数．计算对这些波函数而言的任何物理量矩阵元，就化成对对称陀螺波函数而言的矩阵元．

算符 $\hat{J}_\xi$，$\hat{J}_\eta$ 只有 k 值改变 1 的跃迁矩阵元，而 $\hat{J}_\zeta$ 只有对角元(见 (27.13)式，把式中的 L, M改成 J, k)．因此算符 $\hat{J}_\xi^2, \hat{J}_\eta^2, \hat{J}_\zeta^2$ 从而 $\hat{H}$ 只有 $k \to k$ 或 $k \pm 2$ 的跃迁矩阵元．k 的奇态和偶态间没有跃迁矩阵元，这使得 $2J+1$ 次的久期方程立刻分解成 J 次和 $J+1$ 次的两个独立方程．其中一个只含 k 为偶数的跃迁矩阵元，另

一方程只含 k 为奇数的跃迁矩阵元. 这两个方程都能进一步化成两个次数较低的方程. 为此, 我们不能用函数组 ψ_{Jk} 定义的矩阵元, 而必须用下列函数组定义的矩阵元:

$$\left.\begin{aligned}\psi_{Jk}^{+}&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk}+\psi_{J,-k}),\ \psi_{J0}^{+}=\psi_{J0},\\ \psi_{Jk}^{-}&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk}-\psi_{J,-k})\ (k\neq 0).\end{aligned}\right\}\qquad(103.12)$$

指标+和-不一样的函数具有不同的对称性(对通过 ξ 轴的平面所作的反射, 会改变 k 的符号), 它们之间的跃迁矩阵元因而等于零. 因此我们可把久期方程分解成一个对(+)态的和一个对(-)态的.

具有对易关系(103.3)的哈密顿量(103.1)具有特殊的对称性: 它对 $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$, $\hat{J}_\zeta$ 算符中任意两个算符的同时反号保持不变. 这种对称性形式地对应于 $\boldsymbol{D}_2$ 群. 因此非对称陀螺的能级可按此群的不可约表示分类. 从而有四类无简并能级, 分别对应于 A、B_1、B_2、B_3 表示(见 § 95, 表 7).

很易确定非对称陀螺的哪些态属于哪个类型. 为此, 我们必须找出 ψ_{Jk} 和(103.12)式函数的对称性质. 这可从(103.8)式直接做起, 但从通常的球谐函数做起更为简单, 我们注意到, 就其对称性质而言, 角动量 ζ 分量具有定值的状态波函数是和下列角动量本征函数一样的:

$$\psi_{Jk}\sim Y_{Jk}^{*}(\theta,\varphi)\sim e^{-ik\varphi}\Theta_{Jk}(\theta)\qquad(103.13)$$

其中 θ,φ 是 ξ,η,ζ 坐标轴中的球面角, 记号~代表"变换相同"; (103.13)中取复共轭是由于对易式(103.3)的右边反号.

绕 ζ 轴转过 π 角后(即对称操作 $C_2^{(\zeta)}$), (103.13)式的函数被乘以 $(-1)^k$:

$$C_2^{(\zeta)}:\ \psi_{Jk}\to(-1)^k\psi_{Jk}$$

操作 $C_2^{(\eta)}$ 可看作反演再加上对 $\xi\zeta$ 平面的一次反射；第一个操作使 ψ_{Jk} 乘以 $(-1)^J$，第二个操作（ϕ 变号）相当于改变 k 的符号. 根据函数 $\Theta_{J,-k}$ 的定义(28.6)，我们有

$$C_2^{(\eta)}:\quad \psi_{Jk}\to(-1)^{J+k}\psi_{J,-k}.$$

最后，对操作 $C_2^{(\xi)}=C_2^{(\eta)}C_2^{(\zeta)}$ 得

$$C_2^{(\xi)}:\ \psi_{Jk}\to(-1)^J\psi_{J,-k}.$$

应用这些变换规则，我们发现函数组(103.12)的态分属于下列各种对称类型:

$$\left.\begin{array}{l}\psi^+_{Jk}\left\{\begin{array}{ll}J\text{ 偶},k\text{ 偶} & A\\ J\text{ 偶},k\text{ 奇} & B_3\\ J\text{ 奇},k\text{ 偶} & B_1\\ J\text{ 奇},k\text{ 奇} & B_2\end{array}\right.\\ \psi^-_{Jk}\left\{\begin{array}{ll}J\text{ 偶},k\text{ 偶} & B_1\\ J\text{ 偶},k\text{ 奇} & B_2\\ J\text{ 奇},k\text{ 偶} & A\\ J\text{ 奇},k\text{ 奇} & B_3\end{array}\right.\end{array}\right\}\tag{103.14}$$

对于一个给定的 J 值，很易算出每一类型中的态数. A 型及每个 B_1, B_2, B_3 型中的态数如下:

$$\begin{array}{lll} & A & B_1, B_2, B_3\\ J\text{ 偶} & \frac{1}{2}J+1 & \frac{1}{2}J\\ J\text{ 奇} & \frac{1}{2}J-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}J+\frac{1}{2}\end{array}\tag{103.15}$$

对于非对称陀螺，存在着 A, B_1, B_2, B_3，型各态间跃迁矩阵元的选择定则：这些规则很易用通常的对称性考虑得到. 对于物理矢量 **A** 的分量讲来，我们有下列选择定则:

$$\left.\begin{array}{ll}A_\xi: & A\leftrightarrow B_3^{(\xi)},\ B_1^{(\zeta)}\leftrightarrow B_2^{(\eta)},\\ A_\eta: & A\leftrightarrow B_2^{(\eta)}\ \ B_1^{(\zeta)}\leftrightarrow B_3^{(\xi)},\\ A_\zeta: & A\leftrightarrow B_1^{(\zeta)}\ \ B_2^{(\eta)}\leftrightarrow B_3^{(\xi)}.\end{array}\right\}\tag{103.16}$$

为清楚起见，群表示的符号上标注了一个坐标轴，绕该轴旋转时所注表示的特征标为+1。

例 题

1. 通过直接计算算符 $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_\zeta$ 的共同本征函数，求出对称陀螺的 $|JMk\rangle$ 态波函数(F. Reiche, H. Rademacher, 1926).

解 为了求出作为欧勒角 α, β, γ 的函数的 ψ_{JMk}，我们必须用欧勒角表出沿定轴 x, y, z 的角动量分量算符. 由于沿任一轴的角动量分量算符为 $-i\partial/\partial\varphi$, φ 是绕该轴的转角，我们有

$$\hat{J}_x=-i\frac{\partial}{\partial\varphi_x},\qquad \hat{J}_y=-i\frac{\partial}{\partial\varphi_y},\qquad \hat{J}_z=-i\frac{\partial}{\partial\varphi_z},$$

其中 $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ 为绕相应轴的转角. 对这些角的微商可化成对 α, β, γ 角的微商，因为无限小转动沿转轴可作矢量相加. 图 20(§58)用欧勒角表出了无限小转动 $\delta\alpha, \delta\beta, \delta\gamma$ 的矢量方向. 取它们沿定轴 x, y, z 的分量，即得绕定轴的转角

$$\begin{aligned}
\delta\varphi_x&=-\sin\alpha\delta\beta+\cos\alpha\sin\beta\delta\gamma,\\
\delta\varphi_y&=\cos\alpha\delta\beta+\sin\alpha\sin\beta\delta\gamma,\\
\delta\varphi_z&=\delta\alpha+\cos\beta\delta\gamma.
\end{aligned}$$

反之有

$$\begin{aligned}
\delta\alpha&=-\cot\beta\cos\alpha\delta\varphi_x-\cot\beta\sin\alpha\delta\varphi_y+\delta\varphi_z,\\
\delta\beta&=-\sin\alpha\delta\varphi_x+\cos\alpha\delta\varphi_y,\\
\delta\gamma&=\frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\delta\varphi_x+\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\delta\varphi_y.
\end{aligned}$$

从这些表式得

$$\begin{aligned}
\hat{J}_x&=-i\left(-\cos\alpha\cot\beta\frac{\partial}{\partial\alpha}-\sin\alpha\frac{\partial}{\partial\beta}+\frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),\\
\hat{J}_y&=-i\left(-\sin\alpha\cot\beta\frac{\partial}{\partial\alpha}+\cos\alpha\frac{\partial}{\partial\beta}+\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),\\
\hat{J}_z&=-i\frac{\partial}{\partial\alpha}.
\end{aligned}$$

当把算符 $\hat{J}_z=-i\partial/\partial\alpha$ 和 $\hat{J}_\zeta=-i\partial/\partial\gamma$ (γ 为绕 ζ 轴的转角)作用在 ψ_{JMk} 上后，这些算符分别被 M 和 k 所代替 (波函数与 α 和 γ 角的关系是由因子

$\exp(i\alpha M+i\gamma k)$给出的）．从而有

$$\hat{J}_+=\hat{J}_x+i\hat{J}_y=e^{i\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}-M\cot\beta+\frac{k}{\sin\beta}\right),$$

$$\hat{J}_-=\hat{J}_x-i\hat{J}_y=e^{-i\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}-M\cot\beta-\frac{k}{\sin\beta}\right).$$

剩下的推导和§28末完全一样．我们从方程 $\hat{J}_+\psi_{JJk}=0$ 出发，此式对 $M=J$ 的波函数成立，从而有

$$\left(\frac{\partial}{\partial\beta}-J\cot\beta+\frac{k}{\sin\beta}\right)\psi_{JJk}=0,$$

上式的归一化解为

$$\psi_{JJK}$$
$$=i^J(-1)^{J+K}\sqrt{\frac{(2J+1)!}{2(J+k)!(J-k)!}}\left(\cos\frac{1}{2}\beta\right)^{J+k}\left(\sin\frac{1}{2}\beta\right)^{J-k}\frac{1}{2\pi}e^{i(J\alpha+k\gamma)}.$$

归一化积分是一个欧勒 β 函数．上式除了一个相因子外，实际上与下式相同（参考(58.26)）：

$$\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}D^{(J)}_{kJ}(\alpha,\beta,\gamma).$$

所选的相因子与(103.7)中的定义一致．

对 ψ_{JJk} 反复应用下式就可算出 $M<J$ 的各个波函数

$$\hat{J}_-\psi_{J,M+1,k}=\sqrt{(J-M)(J+M+1)}\psi_{JMk}.$$

最后结果与(103.8)相同，该处的函数 $D^{(J)}_{kM}$ 为(58.10)和(58.11)式，并计及了这些函数的对称性质(58.18)．

2. 计算非对称陀螺的 $\langle Jk'|H|Jk\rangle$ 矩阵元．

解 根据(27.13)式得

$$\langle k|J_\xi^2|k\rangle=\langle k|J_\eta^2|k\rangle=\frac{1}{2}[J(J+1)-k^2],$$

$$\langle k|J_\xi^2|k+2\rangle=\langle k+2|J_\xi^2|k\rangle$$
$$=-\langle k|J_\eta^2|k+2\rangle=-\langle k+2|J_\eta^2|k\rangle$$
$$=\frac{1}{4}[(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)]^{\frac{1}{2}},$$

为简洁计，矩阵元中一律省略了对角指标 J．所求的哈密顿量矩阵元因

此为[①]

$$\left.\begin{aligned}&\langle k|H|k\rangle=\frac{1}{4}\hbar^2(a+b)[J(J+1)-k^2]+\frac{1}{2}\hbar^2ck^2,\\&\langle k|H|k+2\rangle=\langle k+2|H|k\rangle\\&=\frac{1}{8}\hbar^2(a-b)[(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)]^{\frac{1}{2}}.\end{aligned}\right\}(1)$$

相对于函数组(103.12)而言的矩阵元,可通过(1)式的矩阵元表出:

$$\left.\begin{aligned}&\langle k\pm|H|k\pm\rangle=\langle k|H|k\rangle(k\neq1),\ \langle1\pm|H|1\pm\rangle\\&=\langle1|H|1\rangle\pm\langle1|H|-1\rangle\\&\langle k\pm|Hk+2,\ \pm\rangle=\langle k|H|k+2\rangle(k\neq0)\langle0+|H|2\\&+\rangle=\sqrt{2}\langle0|H|2\rangle\end{aligned}\right\}(2)$$

3. 试求 $J=1$ 的非对称陀螺的能级.

解 三次的久期方程分解成三个线性方程. 其中一个给出

$$E_1=\langle0+|H|0+\rangle=\frac{1}{2}\hbar^2(a+b),\tag{3}$$

根据上式可以立刻写出其它两个能级,因为 a,b,c 三个参量是以对称的方式出现在这个问题中,从而有

$$E_2=\frac{1}{2}\hbar^2(a+c),\qquad E_3=\frac{1}{2}\hbar^2(b+c).\tag{4}$$

E_1,E_2,E_3能级分别属于[②]对称类型 B_1,B_2,B_3. 这些态的波函数为 $\psi_1=\psi_{10}^+$, $\psi_2=\psi_{11}^+$, $\psi_3=\psi_{11}^-$.

4. 同题2,但 $J=2$.

解 久期方程为5次,分解成为三个线性方程和一个两次方程. 从一个线性方程得

$$E_1=\langle2-|H|2-\rangle=2\hbar^2c+\frac{1}{2}\hbar^2(a+b),\tag{5}$$

属于 B_1 型的一个能级. 由此立刻可知,一定有 B_2 和 B_3 型的其它两个能级:

$$E_2=2\hbar^2b+\frac{1}{2}\hbar^2(a+c),\qquad E_3=2\hbar^2a+\frac{1}{2}\hbar^2(b+c)$$

---

① 题2–5中,采用下列记号使公式简化:

$$a=1/I_A,\quad b=1/I_B,\quad c=1/I_C.$$

② 这是根据对称性的考虑. 例如能量 E_1 对于参量 a 和 b 是对称的, 因此它的态对 ξ 轴和 η 轴具有同样的对称性,亦即属于 B_1 型的态.

这三个能级具有波函数 $\psi_1=\psi_{22}^{-}, \psi_2=\psi_{21}^{-}, \psi_3=\psi_{21}^{+}$.

二次方程为

$$\begin{vmatrix} \langle 0+|H|0+\rangle-E & \langle 2+|H|0+\rangle \\ \langle 2+|H|0+\rangle & \langle 2+|H|2+\rangle-E \end{vmatrix}=0, \tag{6}$$

解出得

$$E_{4,5}=\hbar^2(a+b+c)\pm\hbar^2\sqrt{(a+b+c)^2-3(ab+bc+ca)} \tag{7}$$

这两个能级属于 A 型，相应波函数为 ψ_{20}^{+} 和 ψ_{22}^{+} 的线性组合。

5. 同题 2，但 $J=3$.

解 久期方程为 7 次，分解成为一个线性方程和三个二次方程. 线性方程给出

$$E_1=\langle 2-|H|2-\rangle=2\hbar^2(a+b-c), \tag{8}$$

这是一个属于 A 型的能级. 一个二次方程为题 3 的(6)式，但 J 值不一样. 它的根为

$$E_{2,3}=\frac{5}{2}\hbar^2(a+b)+\hbar^2c\pm\hbar^2\sqrt{4(a-b)^2+c^2+ab-ac-bc}, \tag{9}$$

是 B_1 型能级. 其余能级可从上式置换 a, b, c 后得到.

6. 具有四极矩的一个系统，处于任意的外电场中，求其能级分裂.

解 取张量 $\partial^2\varphi/\partial x_i\partial x_k$ 的三个主轴为坐标系（见 § 76 题 3），哈密顿量的四极矩部分可化成

$$\hat{H}=A\hat{J}_x^2+B\hat{J}_y^2+C\hat{J}_z^2, \qquad A+B+C=0.$$

由于上式和(103.1)式的哈密顿量在形式上完全类似，本题等价于寻求非对称陀螺的能级，唯一区别是现在系数之和 $A+B+C=0$，并且角动量还可具有半整数值. 这些可用同样的方法从头算起，但对整数 J 值可用题 3 和题 5 的结果，对前几个 J 值，所得的能级位移值 ΔE 如下:

$J=1$: $\qquad \Delta E=-A, -B, -C$;

$J=3/2$: $\qquad \Delta E=\pm\sqrt{\frac{3}{2}(A^2+B^2+C^2)}$;

$J=2$: $\qquad \Delta E=3A, 3B, 3C, \pm\sqrt{6(A^2+B^2+C^2)}$.

$J=3/2$ 时分裂能级保持双重简并，与克喇末定理(§ 60)一致.

§ 104 分子的振动转动相互作用

迄今为止我们把转动和振动看作分子的两种独立运动. 但在

实际上，这两种运动的同时存在产生了它们之间的特殊相互作用(E. Teller, L. Tisza, G. Placzek, 1932—33).

让我们先从线型多原子分子考虑起. 一个线型分子可以作两类振动(见 § 100 末段): 频率为无简并的纵振动和频率为双重简并的横振动. 现在我们对后一类振动感兴趣. 一般讲来，作横振动的分子具有某种角动量. 这一点从简单的力学考虑看来是很明显的①，但它也能从量子力学的考虑证实. 后一种考虑还能使我们求出该角动量在所给振动态中的各种可能值.

我们假定分子中某一双重频率 ω_α 受到了激发. 振动量子数为 v_α 的能级是 $v_\alpha+1$ 重简并的. 与该能级对应的是以下 $v_\alpha+1$ 个波函数:

$$\psi_{v_{\alpha1}v_{\alpha2}}=\text{常数}\times e^{-\frac{1}{2}c_\alpha^2(Q_{\alpha1}^2+Q_{\alpha2}^2)}H_{v_{\alpha1}}(c_\alpha Q_{\alpha1})H_{v_{\alpha2}}(c_\alpha Q_{\alpha2}),$$

其中 $v_{\alpha_1}+v_{\alpha_2}=v_\alpha$, 或者是这些波函数的任意的独立线性组合. 与指数因子相乘的那个多项式的总幂次(Q_{α_1} 的幂加上 Q_{α_2} 的幂), 对这些函数讲来都是相等的并等于 v_α. 显然, 我们总能选取 $\psi_{v_{\alpha1}v_{\alpha2}}$ 的下列线性组合作为基本函数组:

$$\psi_{v_\alpha l_\alpha}=\text{常数}\times e^{-\frac{1}{2}c_\alpha^2(Q_{\alpha_1}^2+Q_{\alpha_2}^2)}\left[(Q_{\alpha_1}+iQ_{\alpha_2})^{\frac{1}{2}(v_\alpha+l_\alpha)}(Q_{\alpha_1}-iQ_{\alpha_2})^{\frac{1}{2}(v_\alpha-l_\alpha)}+\cdots\right], \tag{104.1}$$

方括号内是一个确定的多项式，我们只写出了它的最高次项. l_α 是一个整数, 可以取 $v_\alpha+1$ 个不同的值 $v_\alpha, v_\alpha-2, v_\alpha-4, \cdots, -v_\alpha$.

横振动的简正坐标 Q_{α_1}, Q_{α_2} 是两个离开分子轴的正交位移.

---

① 例如，周相差为$\frac{1}{2}\pi$ 的两个正交横振动，可以看作一个弯折分子绕一纵轴的纯转动.

绕轴旋转φ角后，多项式的最高次项(因而整个函数$\psi_{v_\alpha l_\alpha}$被乘以

$$e^{i\varphi\left(\frac{v_\alpha+l_\alpha}{2}\right)}\ e^{-i\varphi\left(\frac{v_\alpha-l_\alpha}{2}\right)}=e^{il_\alpha\varphi},$$

由此可见，(104.1)式的函数对应于角动量的轴分量为l_α的一个态.

我们得到的结论是，双重频率ω_α被激发的态(具有量子数v_α)中，该分子具有一个能取下列诸值(相对于分子轴)的角动量

$$l_\alpha=v_\alpha, v_\alpha-2, v_\alpha-4, \cdots -v_\alpha \tag{104.2}$$

它称为分子的**振动角动量**. 如果有若干个横振动同时被激发，总的振动角动量就等于$\sum\limits_\alpha l_\alpha$，加上电子轨道角动量以后，给出该分子沿轴的总角动量l.

分子的总角动量J不能小于沿轴的角动量(与双原子分子的情形类似)，即J的取值为

$$J=|l|, |l|+1, \cdots\cdots,$$

换句话说，不存在$J=0, 1, \cdots |l|-1$的态.

简谐振动的情形下，能量只和量子数v_α有关而与l_α无关. 考虑非简谐振动以后，振动能级的简并度(对l_α值而言的简并度)有所解除. 但是，这种解除是不完全的：分裂能级保持着双重简并，l和所有l_α同时改变符号的两个态具有相同的能量. 这是因为在能量的下一级近似(简谐振动后的下一级近似)中，出现l_α的二次型$\sum\limits_{\alpha,\beta}g_{\alpha\beta}l_\alpha l_\beta$($g_{\alpha\beta}$是常数). 通过类似于双原子分子中的$\Lambda$双线效应，这种余留的双重简并即可得到解除.

回到非线型分子时，首先要作下列力学性质的说明. 对于任意一个多粒子(非线型)系统讲来，就有一个怎样把振动和转动完全区分开来的问题；换句话说，我们怎样去理解一个"非转动的系

统”. 乍看起来,不存在转动的判据似乎是角动量等于零:

$$\Sigma m\mathbf{r}\times\mathbf{v}=0 \tag{104.3}$$

(Σ 是对该系统的粒子求和). 但是这个式子的左边并不等于某一坐标函数对时间的全微商. 因此这个等式不能通过对时间的积分而表成某一坐标函数等于零的形式. 但这正好是合理地定义“纯振动”和“纯转动”这两个概念所需要的.

因此作为无转动的定义,我们必须采用下列条件:

$$\Sigma m\mathbf{r}_0\times\mathbf{v}=0, \tag{104.4}$$

式中 $\mathbf{r}_0$ 是粒子平衡位置的径矢. 令 $\mathbf{r}=\mathbf{r}_0+\mathbf{u}$, $\mathbf{u}$ 是小振动中的位移,我们有 $\mathbf{v}=\dot{\mathbf{r}}=\dot{\mathbf{u}}$. (104.4)式对时间积分后得

$$\Sigma m\mathbf{r}_0\times\mathbf{u}=0. \tag{104.5}$$

该分子的运动可以看作是满足条件(104.5)的纯振动与整个分子转动的组合①.

把角动量写成以下形式:

$$\Sigma m\mathbf{r}\times\mathbf{v}=\Sigma m\mathbf{r}_0\times\mathbf{v}+\Sigma m\mathbf{u}\times\mathbf{v},$$

我们看到,与无转动定义(104.4)相一致,我们必须把 $\Sigma m\mathbf{u}\times\mathbf{v}$ 理解为振动角动量. 但是必须指出, 这个角动量只是系统总角动量的一个部分, 它根本不守恒. 因此对每个振动态只能附加一个振动角动量的平均值.

不具备二阶以上对称轴的一个分子,是属于非对称陀螺型的. 这类分子中的所有振动频率都是无简并的(它们的对称群只有一维的不可约表示). 因此所有的振动能级不存在简并. 但在所有非简并态中,角动量的平均值一定等于零(见§26). 由此可见,在非对称陀螺型的分子中,所有态的振动角动量平均值都等于零.

---

① 分子的平动一开始就可除去, 只要所选的坐标系相对于分子的质心保持不动.

如果分子的对称元素中存在着一个二阶以上的对称轴，这个分子就属于对称陀螺型. 这种分子的振动频率既有无简并的也有双重简并的. 对前者振动角动量的平均值仍等于零. 对双重简并频率讲来，沿分子轴的角动量平均值并不等于零.

计入振动角动量后，也不难求出分子(对称陀螺型)的转动能量表式. 它的能量算符与(103.5)式的差别在于，该式中的陀螺转动角动量现在要改成总角动量 $\mathbf{J}$(守恒量)和振动角动量 $\mathbf{J}^{(v)}$之差:

$$\hat{H}_{转动}=\frac{\hbar^2}{2I_A}(\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{J}}^{(v)})^2+\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{I_C}-\frac{1}{I_A}\right)(\hat{J}_\zeta-\hat{J}_\zeta^{(v)})^2 \tag{104.6}$$

所求的能量等于平均值 $\bar{H}_{转动}$. (104.6) 式中含有 $\mathbf{J}$ 分量的平方项，这些项给出(103.6)式的纯转动能量. $\mathbf{J}^{(v)}$分量的平方项给出的是和转动量子数无关的常数，可以略去. 我们现在感兴趣的是 $\mathbf{J}$ 分量和 $\mathbf{J}^{(v)}$分量的乘积项，这些项代表了分子振动和转动的相互作用，称为**科里奥利作用**(因为它对应于经典力学中的科里奥利力). 对这些项进行平均时，应该注意到振动角动量的 ξ 横分量和 η 横分量的平均值等于零. 因此科里奥利作用的能量平均值为

$$E_{科氏}=-\frac{\hbar^2}{I_C}kk_v, \tag{104.7}$$

式中的 k(整数)和 § 103 中的一样，是总角动量的分子轴投影值，$k_v=\bar{J}_\zeta^{(v)}$为标志该振动态的振动角动量分量平均值; 与 k 值不同，k_v 不是一个整数.

最后来研究球型陀螺式的分子. 它包括了对称群为任一立方体群的那些分子. 这种分子具有无简并的以及双重和三重简并的频率(对应于立方体群中具有的那些一维、二维和三维不可约表示). 振动能级的简并性，总是被非简谐运动部份地解除; 考虑了这个效应以后，除了无简并能级外只留下双重和三重简并的能级. 我们现在要讨论的就是这些被非简谐运动所分裂的能级.

很易证明,对球型陀螺式的分子讲来,振动角动量的平均值不但在非简并的振动态中等于零,而且也在双重简并的振动态中等于零.这一点只要根据对称性的考虑就可以证明.实际上,属于同一简并能级的两个态中的平均角动量矢量,在分子对称群的所有变换下必相互变换.但是没有一个立方对称群能够只在两个方向间进行相互变换,至少要有三个方向才能进行相互变换.

根据以上的考虑还可以知道,对于三重简并振动能级的态,振动角动量的平均值并不等于零.经过对振动态平均以后,角动量是用一个算符表示,其矩阵元就是三个相互简并态之间的跃迁矩阵元.与态数相一致,这个算符一定具有 $\zeta\hat{\mathbf{l}}$ 的形式,其中的 $\hat{\mathbf{l}}$ 是单位长的角动量算符(因此时 $2l+1=3$),ζ 是标志该振动能级的常数.分子转动运动的哈密顿量为

$$\hat{H}_{转动}=\frac{\hbar^2}{2I}(\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{J}}^{(v)})^2.$$

经过上述平均后变成下列算符:

$$\hat{H}_{转动}=\frac{\hbar^2}{2I}\hat{\mathbf{J}}^2+\frac{\hbar^2}{2I}\overline{\hat{\mathbf{J}}^{(v)2}}-\frac{\hbar^2}{I}\zeta\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{l}}, \tag{104.8}$$

第一项的本征值就是(103.4)式的转动能量,第二项是一个与转动量子数无关的不重要的常数.(104.8)式的最后一项给出了所求的振动能级的科里奥利分裂值.$\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{l}}$ 的本征值可以用通常方法算出;它可以具有(当 $\mathbf{J}$ 给定后)三个不同的值(对应于矢量 $\mathbf{l}+\mathbf{J}$ 的三个值:$J+1, J-1, J$).结果得

$$E_{科氏}^{(J+1)}=-\frac{\hbar^2}{I}\zeta J,\quad E_{科氏}^{(J-1)}=\frac{\hbar^2}{I}\zeta(J+1),\quad E_{科氏}^{(J)}=\frac{\hbar^2}{I}\zeta, \tag{104.9}$$

§105 分子谱项的分类

分子波函数是电子波函数以及原子核振动波函数和转动波函数的乘积.我们已经分别地讨论了这些函数的对称类型及其分类.

现在尚待讨论整个分子的谱项分类，也就是总波函数所能具有的对称性.

如果给出了三个因子对某一变换的对称性，它们的乘积对该变换而言的对称性也就被确定. 为了完备地标志态的对称性，我们还必须知道分子中所有粒子(电子和核)的坐标同时反演时总波函数所具有的行为. 根据总波函数在这个变换下变号还是不变号，我们把相应的态分别称为负的或正的①.

但是必须指出，只有对不存在立体异构体的分子，态的反演特性才具有意义. 如果存在着立体异构性，分子经反演后所得的位形不能通过空间旋转与原位形重合，这些就是分子的"右旋"异构体和"左旋"异构体②. 因此，当存在着立体异构体的时候，相互反演所得的两个波函数实质上属于不同的分子，它们间的比较就失去了意义③.

我们在 § 86 中看到，双原子分子中的核自旋，对分子谱项按其简并度的排列方式，以及对某些情形下某种对称能级的完全受禁等等，都有间接的重要影响. 这种影响对多原子分子也是存在的. 但是现在的问题要复杂得多，需要在每种具体情况下应用群论方法.

这个方法的要点是这样的. 总波函数除了坐标部份外(这是迄今为止我们所研究的)还有自旋因子，这个因子是所有核自旋在某一选定空间方向的投影值的函数. 一个原子核的自旋投影 σ 可以取 $2i+1$ 个不同值(i 是该原子核的自旋). 给出 $\sigma_1, \sigma_2, \cdots \sigma_N$

---

① 我们习惯地但不太理想地采用了与双原子分子相同的术语(§ 86).

② 为了使立体异构体能够存在，该分子必须没有与反射有关的任何对称元素(没有反演中心、对称面、旋转-反射轴).

③ 严格讲来，量子力学给出的这两类异构体间的跃迁几率总是不等于零. 可是这个几率与原子核穿过势垒有关，是极小的.

(N是分子中的原子总数)的所有可能值后，共有$(2i_1+1)(2i_2+1)\cdots(2i_N+1)$个不同的自旋因子数值．在每一种对称变换下，有些原子核(同类的核)对调了位置，如果设想自旋值仍"保留不动"，则这种变换就等价于原子核间的自旋值交换．因此，各个自旋因子可以相互线性变换，从而给出分子对称群的某个表示(这个表示一般讲来是可约的)．把它分解成为不可约表示后，即得自旋波函数所能具有的各种对称类型．

对于自旋因子所给出的表示，很易写出它的特征标$\chi_{自旋}(G)$的一般公式．为此只需注意到，一个对称变换中只有这样一些自旋因子是保持不变的，这些因子中被对调的原子核正好具有相同的σ_a值．除了这些因子外其它的自旋因子会相互对调，所以它们对特征标毫无贡献．记住σ_a可取$2i_a+1$个值，我们就有

$$\chi_{自旋}(G)=\Pi(2i_a+1),\tag{105.1}$$

式中的连乘积是若干组原子的连乘积(每一组原子提供连乘积中的一个因子)，每一组原子具有相同的σ_a值并在所给的G变换下相互易位．

但是，我们对自旋函数的对称性质不如对坐标函数那样感兴趣(我们所指的是坐标函数对核坐标置换而言的对称性，电子的坐标则保持不变)．这两种对称性是直接相关的，因为任一对原子核对换后，总波函数必须变号或者保持不变，要看它服从费米统计还是玻色统计(换句话说，总波函数必须乘以$(-1)^{2i}$，i是所对换原子核的自旋)．我们在特征标(105.1)中引入适当的因子，即可得到下式所示的群表示特征标$\chi(G)$，这个群表示中包含了坐标波函数藉以变换的所有不可约表示：

$$\chi(G)=\Pi(2i_a+1)(-1)^{2i_a(n_a-1)},$$

n_a是G变换下进行相互易位的第a组原子核中的原子核数．把这个表示分解成为各个不可约部分后，即得该分子坐标波函数所

能具有的各种对称类型以及各个相应能级的简并度(今后所讲的简并度，都是指原子核系统的不同自旋态数①).

每一类型的对称态，与分子中等价原子核组的某一总自旋值相联系(等价原子核组在分子对称群的变换下相互易位). 这种联系并不是单值的：每一类型的对称态可以和等价原子核组的不同自旋值相联系. 在每种具体情形下也可以用群论方法确定这种联系.

作为一个例子，我们来考虑非对称陀螺型的乙烯分子 $C_2^{12}H_4^1$ (图 43 g，对称群为 D_{2h}). 化学符号右上角的数字标明了所属的同位素，这个指标是必要的，因为不同的同位素具有不同的核自旋. 目前情形下 H^1 的核自旋等于 1/2 而 C^{12} 的核自旋等于零. 因此只需考虑氢原子.

我们取图 43 g 中所画的坐标系，z 轴垂直于分子平面，x 轴沿分子轴. 对 xy 面反射时所有的原子保持不动，其它的反射和旋转使氢原子成对地对换. 按(105.2)式可得下列群表示特征标:

E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
16	16	4	4	4	4	4	4

把这个表示分解成不可约分量，结果发现它含有以下几种 D_{2h} 群不可约表示：$7A_g, 3B_{1g}, 3B_{2u}$，$3B_{3u}$. 数字代表可约表示中包含该不可约表示的次数：这些数字也就是各个相应能级的核统计权重②.

以上所得的乙烯分子态的分类，是对总(坐标)波函数(包括电子，振动和转动部分)而言的. 但在通常情况下，我们对以上结果的兴趣往往在另一方面. 这就是说，知道了总波函数所能具有的

① 这种意义下的能级简并度，通常称为该能级的核统计权重(见 § 86 最后一个附注).

② 每一类型的态与乙烯分子中四个 H 原子的总自旋值的关系，在题 1 中推导.

对称性以后，只要给定电子态和振动态，就可以直接求出所能具有的各种转动能级(以及它们的统计权重).

我们以基态电子谱项的最低振动能级(振动未被激发的能级)的转动结构为例，假定基态的电子波函数是全对称的(符合于所有多原子分子的实际情况). 在这种情况下，总波函数的绕轴旋转对称性也就是转动波函数所具的对称性. 和以上所得的结果相比较，我们就可以知道，乙烯分子中 A 和 B_1 型的转动能级是正的(具§103)，且有统计权重 7 和 3；而 B_2 和 B_3 型的能级是负的，统计权重等于 3.

和双原子分子一样(见§86末)，由于核自旋与电子的作用极弱，乙烯分子中核对称性不同的态实际上不能相互跃迁，因此处于这些态中的分子，犹如同一物质的不同变态. 故乙烯 $\mathrm{C}_2^{12}\mathrm{H}_4^1$ 具有四种变态，其核统计权重分别为 7, 3, 3, 3.

作出上述结论时，要点在于对称性不同的态是属于不同能级的(其间距远大于核自旋的作用能). 对于核对称性不同的态属于同一简并能级的那种分子讲来，上述结论不能成立.

再举一个例子，对称陀螺型的氨分子 $\mathrm{N}^{14}\mathrm{H}_3^1$(图 41，对称群 $\boldsymbol{C}_{3v}$). N^{14} 的核自核等于 1，H^1 的核自旋等于 1/2. 应用(105.2)式，即得我们感兴趣的 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 群表示的特征标：

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
24	6	-12

它含有以下的 $\boldsymbol{C}_{3v}$ 群不可约表示：$12A_2$，$6E$。因此有两类能级：它们的核统计权重① 等于 12 和6.

对称陀螺的转动能级(J 值为给定)是按量子数 k 值分类的. 和上例一样，我们来考虑 NH_3 分子基态电子谱项的最低振动能级

① A_2 型谱项的氢核总自旋为 3/2，E 型谱项的氢核总自旋为 1/2.

的转动结构（也就是假定电子波函数和振动波函数都是全对称的）．在求转动波函数的对称性的时候我们应该注意到，有意义的只是指绕轴旋转下的变换性质．因此可以把对称平面改成垂直于这些平面的一些二阶对称轴（对一平面的反射等价于绕这样一个二阶轴旋转再加上一次反演）．在目前情形下，所考虑的 C_{3v} 群就可以换成和它同构的 D_3 点群．

$k=\pm|k|$ 的转动波函数绕三阶竖直轴进行 C_3 旋转后被乘以 $e^{\pm 2\pi i|k|/3}$，如绕二阶水平轴进行 U_2 旋转则进行相互变换，因此它们给出了 D_3 群的一个二维表示．如果 $|k|$ 不是 3 的倍数，这个表示就是不可约的 E 表示．总波函数的 C_{3v} 群表示，可以按谱项的正或负对 $\chi(U_2)$ 乘以 ±1 或 -1 后得到．但由于 E 表示中的 $\chi(U_2)=0$，因此不论谱项的正负仍都得到 E 表示（但此时为 C_{3v} 群的表示不是 D_3 群的表示）．由此得出结论，当 $|k|$ 不等于 3 的倍数时，正负能级都是可能的，核统计权重为 6（总坐标波函数的对称性属于 E 型）．

当 $|k|$ 为 3 的倍数（但不等于零）时，转动波函数给出的（D_3 群）表示具有下列特征标：

E	$2C_3$	$3U_2$
2	2	0

这个表示是可约的，分解为 A_1, A_2 表示．为了使总波函数属于 C_{3v} 群的 A_2 表示，转动能级 A_1 必须是负的 A_2 必须是正的，由此可见，当 $|k|$ 为 3 的倍数并且不等于零时，正负能级都是可能的，核统计权重为 12（能级为 A_2 型）．

最后，对应于角动量分量 $k=0$ 的只有一个转动函数；它所给出的表示具有特征标①

① 角动量值为 J 而投影值为零的本征函数旋转 π 角后被乘以 $(-1)^J$．

E	$2C_3$	$3U_2$
1	1	$(-1)^J$

如果总波函数为 A_2 型对称，它经反演后必然给出$(-1)^{J+1}$因子.由此可见，当 $k=0$ 时，J 值为偶数的能级只能是负的，J 值为奇数的能级只能是正的；两种情形下的统计权重都等于6（A_2 型能级）。

总结以上结果，即得下表，表中列入了各种不同 k 值时 $N^{14}H_3^1$ 分子的基态电子谱项最低振动能级所能具有的各种态（符号+，一表示正态和负态）：

	(+)	(−)
$\|k\|$不是3的倍数	$6E$	$6E$
$\|k\|$是3的倍数	$12A_2$	$12A_1$
$k=0$ J为偶数	——	$6A_1$
$k=0$ J为奇数	$6A_2$	——

J 和 k 给定以后，NH_3 分子的能级一般讲来是简并的（还可参考题3中 ND_3的表）。这种简并性由于下列特殊效应而被部份地解除，这个效应与氢原子的有限质量以及与氨分子的形状扁平有关。该分子中的原子作不大的竖直位移后就有可能从图44的一

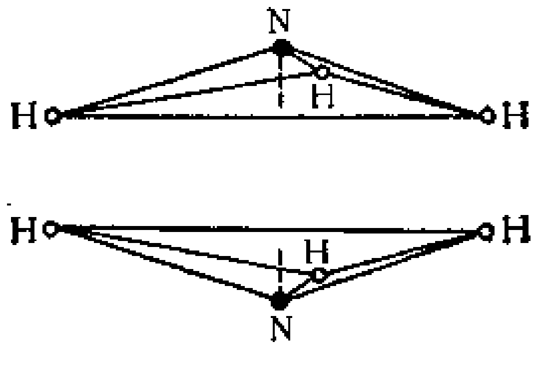


图 44

个位形跃迁到另一个位形，这两个位形可以通过对一个平面的反射而相互得到，这个平面平行于三角锥的底边。这种跃迁导致了

能级的分裂，使正负能级彼此分开．(一维情形下与此类似的效应见§50题3)．这两个位形被一个“势垒”所隔开能级分裂值与原子穿过这个“势垒”的几率成正比．氨分子的这个几率尽管由于以上所讲的性质而比较大，但是它的分裂值还是很小的 (10^{-4} 电子伏特)．

球型陀螺式分子的例子，见本节题5．

例　　题

1．确立 $C_2^{12}H_4^1$ 分子中态的对称性与该分子中氢核总自核间的关系．

解[①] 四个 H^1 核的总自旋可以具有 $I=2,1,0$ 三个值，它的投影 M_I 可取2到−2的各个值．我们从 M_I 的最大值开始，逐个地考虑 M_I 值相同的那些自旋因子所给出的表示．

$M_I=2$ 时只有一个自旋因子，其中所有原子核的自旋投影值都等于1/2．$M_I=1$ 时有四个不同的自旋因子，它们的区别在于四个原子核中一个核的自旋投影值等于$-\frac{1}{2}$．最后，$M_I=0$ 时有六个不同的自旋因子，要看选取哪两个核的自旋投影值等于$-\frac{1}{2}$．这三组自旋因子给出的三套群表示特征标如下表所示．

	E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
$M_I=2$	1	1	1	1	1	1	1	1
$M_I=1$	4	4	0	0	0	0	0	0
$M_I=0$	6	6	2	2	2	2	2	2

第一个表示是单位表示 A_g；由于 $I=2$ 时才能有 $M_I=2$，因此 A_g 型的态对应于自旋 $I=2$．

$M_I=1$ 时可以有 $I=1$ 和 $I=2$，第二个表示减去第一个表示后再把它分解成不可约表示，结果发现 $I=1$ 时有 B_{1g}、B_{2u}、B_{3u} 三种态．

① 应用置换群的方法求解类似的问题，可以考虑 I. G. Kaplan 的书(见§63)，第6章，§2．

最后，$M_I=0$ 时可以具有 $M_I=1$ 的各个表示和 $I=0$ 的表示。第三个表示减去第二个表示后得到两个 A_g 态，对应于自旋 $I=0$

2. 对 $C_2^{12}H_4^2$, $C_2^{13}H_4^1$, $N_2^{14}O_4^{16}$ 分子，求总(坐标)波函数的对称类型及其相应能级的统计权重[所有这些分子具有同一形式，核自旋为 $i(H^2)=1$, $i(C^{13})=1/2$, $i(N^{14})=1$].

解 与本节所讲的 $C_2^{12}H_4^1$ 分子的方法相同，求得下列各态(所选的坐标轴也和例中的一样)：

分　子	(+)	(−)
$C_2^{12}H_4^2$	$27A_g$, $18B_{1g}$	$18B_{2u}$, $18B_{3u}$
$C_2^{13}H_4^1$	$16A_g$, $12B_{1g}$	$12B_{2u}$, $24B_{3u}$
$N_2^{14}O_4^{16}$	$6A_g$	$3B_{2u}$

3. 同上题，但分子为 $N^{14}H_3^2$

解 与本节中 $N^{14}H_3^1$ 分子的做法一样，求得的态为 $30A_1$, $3A_2$, $24E$.

对基态电子谱项最低振动能级讲来，不同的 k 值具有下列各态：

	(+)	(−)
$\|k\|$ 不是 3 的倍数	$24E$	$24E$
$\|k\|$ 是 3 的倍数	$30A_1$, $3A_2$	$30A_1$, $3A_2$
$k=0$ J 为偶数	$30A_1$	$3A_2$
$k=0$ J 为奇数	$3A_2$	$30A_1$

4. 与上题同，但分子为 $C_2^{12}H_6^1$(见图 43f；对称群为 D_{3d}).

解 可能态具有下列类型：$7A_{1g}$, $1A_{1u}$, $3A_{2g}$, $13A_{2u}$, $9E_g$, $11E_u$.

对基态电子谱项最低振动能级讲来，可得下列各态：

	(+)	(−)
$\|k\|$ 不是 3 的倍数	$9E_g$	$11E_u$
$\|k\|$ 是 3 的倍数	$7A_{1g}$, $3A_{2g}$	$1A_{1u}$, $13A_{2u}$
$k=0$ J 为偶数	$7A_{1g}$	$1A_{1u}$
$k=0$ J 为奇数	$3A_{2g}$	$13A_{2u}$

5. 同上题，但为甲烷分子 $C^{12}H_4^1$ (C 原子在四面体中心四个 H 原子在顶

角).

解 这个分子属于球型陀螺式，对称群为 T_d. 用同一方法可以求出可能态的类型为：$5A_2, 1E, 3F_1$（分子的总自旋相应地等于 2, 0, 1）.

球型陀螺的转动态是按总角动量 J 值分类的. 每个 J 值有 $2J+1$ 个转动函数，给出了 O 群的一个 $2J+1$ 维表示. O 群与 T_d 群同构，它是把 T_d 群中的所有对称平面换成垂直于它的二阶轴后得到的. 这个表示的特征标由 (98.3) 式所确定. 例如 $J=3$ 时可得下列群表示特征标：

E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$
7	1	-1	-1	-1

其中所含的 O 群不可约表示为 A_2, F_1, F_2. 再来研究基态电子谱项最低振动能级的转动结构，所得的结论是，$J=3$ 时总波函数为 A_2 型的能级只能是正的，F_1型态的能级则可正可负. 对于前几个 J 值，可得下列各态（它们的核统计权重也一起写出）：

	(+)	(−)
$J=0$	——	$5A_2$
$J=1$	$3F_1$	——
$J=2$	$1E$	$1E, 3F_1$
$J=3$	$5A_2, 3F_1$	$3F_1$
$J=4$	$1E, 3F_1$	$5A_2, 1E, 3F_1$

第十四章 角动量的相加

§106 3j 符 号

§31 中导出的角动量相加法则，给出了角动量为 j_1 和 j_2 的两个粒子（或两个更复杂的部分）所组成[①] 的系统总角动量的各种可能值。这个法则实际上和波函数的空间旋转性质密切相关，并可根据旋量的性质立即得出。

角动量为 j_1 和 j_2 的粒子波函数分别是 $2j_1$ 秩和 $2j_2$ 秩的对称旋量，系统的波函数则等于它们的乘积：

$$\psi^{\overbrace{(1)\lambda\mu\cdots}}_{\underbrace{\quad}_{2j_1}}\psi^{\overbrace{(2)\rho\sigma\cdots}}_{\underbrace{\quad}_{2j_2}}. \tag{106.1}$$

这个乘积对所有的指标对称化后，得到一个 $2(j_1+j_2)$ 秩的对称旋量，对应于总角动量为 j_1+j_2 的态。如果我们把乘积(106.1)中的一对指标缩并掉，其中的一个指标取自 $\psi^{(1)}$ 另一个指标取自 $\psi^{(2)}$（否则缩并后等于零），由于 $\psi^{(1)}$ 和 $\psi^{(2)}$ 都是对称旋量，$\lambda, \mu, \cdots$ 和 $\rho, \sigma, \cdots$ 中不管取哪一对指标进行缩并都是一样的，经过对称化以后，得到一个 $2(j_1+j_2-1)$ 秩的旋量，对应于角动量为 j_1+j_2-1

---

① 严格讲来，我们总是考虑这样一个系统（以后不必每次声明），它的各部分之间相互作用很弱，以致每部分的角动量在一级近似下可以看作是守恒的。

下面所得的全部结果，当然不但能应用于两个粒子（或粒子系统）的总角动量的相加，而且也能应用于同一系统的轨道角动量和自旋的相加，假如自旋-轨道耦合是足够地弱的话。

的态①. 继续这种手续，可得从 j_1+j_2 直到 $|j_1-j_2|$ 的 j 值各一次，和已知的角动量相加法则相一致.

从数学上讲来，这就是把旋转群两个不可约表示($2j_1+1$ 维和 $2j_2+1$ 维)的直积 $D^{(j_1)}\times D^{(j_2)}$ 分解为不可约部分，于是角动量的相加法则可写成

$$D^{(j_1)}\times D^{(j_2)}=D^{(j_1+j_2)}+D^{(j_1+j_2-1)}+\cdots+D^{(|j_1-j_2|)}.$$

为了完全解决角动量相加问题，我们还须研究怎样由两个组成粒子的波函数构造具有给定总角动量值的系统波函数问题.

我们先从简单情形开始，亦即两个角动量相加后所得的总角动量等于零的情形. 此时显然有 $j_1=j_2$ 以及角动量分量 $m_1=-m_2$. 令 ψ_{jm} 为一个粒子的归一化状态波函数(呈非旋量形式)，它具有角动量 j 和分量 m. 所求的系统波函数 ψ_0，等于 m 值相反的两个粒子波函数的乘积之和:

$$\psi_0=\frac{1}{\sqrt{2j+1}}\sum_{m=-j}^{j}(-1)^{j-m}\psi_{jm}^{(1)}\psi_{j,-m}^{(2)},\qquad(106.2)$$

j 等于 j_1 和 j_2 的公共值. 求和式前的因子来自归一化. 求和式中的各个系数必须具有相同的绝对值，因为所有的角动量分量值 m 应该是等几率的. (106.2)式中的符号序次很易用波函数的旋量形式求出. 采用旋量记号，(106.2)中的求和式为下列标量(系统总角动量为零)

$$\psi^{(1)\lambda\mu\cdots}\psi_{\lambda\mu\cdots}^{(2)},\qquad(106.3)$$

它是由两个 $2j$ 秩旋量所组成. 根据上式，我们可从(57.3)式直接

① 为避免误解，作下列说明是有益的. 双粒子系统的波函数永远是一个 $2(j_1+j_2)$ 秩的旋量，这个秩数一般地不等于 $2j$，j 是该系统的总角动量. 但是，这个旋量可以等价于一个低秩旋量. 例如，角动量 $j_1=j_2=\frac{1}{2}$ 的双粒子系统波函数是一个 2 秩旋量，但如总角动量 $j=0$，这个旋量是反对称的，因而可化成一个标量. 一般讲来，总角动量 j 确定了该系统旋量波函数的对称性：它对 $2j$ 个指标对称化并对其余指标反对称化.

求出(106.2)式中各项的符号.

但应注意，一般讲来我们只能确定求和式(106.2)中各项的相对符号，至于整个求和式的符号则可能与角动量的"相加次序"有关. 实际上，如果把 $\psi^{(1)}$中所有的旋量指标全部下降(有 $j+m$ 个指标为 1, $j-m$ 个指标为 2)并把 $\psi^{(2)}$中的指标全部上升，(106.3)的标量就要乘以$(-1)^{2j}$，当 j 为半整数时就要变一符号.

其次，我们来考虑总角动量为零的一个系统. 由角动量为 j_1, j_2, j_3 分量为 m_1, m_2, m_3 的三个粒子所组成. 总角动量等于零的条件是 $m_1+m_2+m_3=0$，并且 j_1, j_2, j_3 中任意一个的值可以从其它两个值的矢量相加法则中得到，也就是说，j_1, j_2, j_3 在几何上应该是一个封闭三角形的三条边. 换句话说，每一个值介于其它两值的和与差之间:

$$|j_1-j_2|\leqslant j_3\leqslant j_1+j_2, \text{等等}$$

代数和 $j_1+j_2+j_3$ 显然是一个整数.

所考虑系统的波函数为下列求和式:

$$\psi_0=\sum_{m_1, m_2, m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}\psi^{(3)}_{j_3m_3}, \tag{106.4}$$

每个 m_i 的取值是从 $-j_i$ 到 j_i. 这个公式中的系数称为**维格纳(Wigner) 3j-符号**. 按定义仅当 $m_1+m_2+m_3=0$ 时它们才不等于零.

置换下标 1, 2, 3 时，(106.4)式的波函数只能改变一个不重要的周相因子. 实际上 $3j$ 符号可以全部定义成实量(见后面)，ψ_0的不确定性就变成只是它的公共符号的不确定性(正如(106.2)式的函数那样). 这意味着 $3j$ 符号中列的对换使它或则不变或则变一符号.

确定求和式(106.4)中系数($3j$ 符号的常用定义) 的一个最对

称的方法是这样的．采用旋量记号，ψ_0 是由三个旋量 $\psi^{(1)\lambda\mu\cdots}$，$\psi^{(2)\lambda\mu\cdots}$，$\psi^{(3)\lambda\mu\cdots}$的乘积经过全部指标的缩并后形成的一个标量，每一对缩并指标取自其中的两个不同旋量．对粒子 1 和 2 讲来，缩并时 $\psi^{(1)}$取上标 $\psi^{(2)}$取下标；对粒子 2 和 3，缩并时 $\psi^{(2)}$取上标 $\psi^{(3)}$取下标；对粒子 3 和 1，则 $\psi^{(3)}$取上标 $\psi^{(1)}$ 取下标．很易证明，这三类缩并指标分别有 $j_1+j_2-j_3$，$j_2+j_3-j_1$，$j_1+j_3-j_2$ 对．这个缩并规则唯一地确定了 ψ_0 的符号．

显然，采用了这个定义以后，指标 1，2，3 的循环置换使 ψ_0 保持不变．这意味着 $3j$ 符号对列的循环置换保持不变．很易看出，1，2，3 中任意两个指标的对换，会使 $j_1+j_2+j_3$ 对旋量指标发生升降，这意味着 ψ_0 要乘以$(-1)^{j_1+j_2+j_3}$；换句话说，$3j$ 符号具有下列性质：

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}=(-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\text{等等}, \qquad (106.5)$$

即当 $j_1+j_2+j_3$ 为奇数时，任意两列的对调要变一符号．

最后，很易看出

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}=(-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \qquad (106.6)$$

每个角动量 z 分量的变号可看作绕 y 轴转 π 角的结果，这等价于把所有的旋量下标上升并同时把所有的上标下降（见(58.5)式）．

从(106.4)式出发，可以导出一个重要公式，这个公式能够给出具有给定 j 和m值的双粒子系统的 ψ_{jm} 波函数，为此，我们把粒子 1 和 2 一起看作一个系统．由于这个系统的角动量 $\mathbf{j}$ 和粒子 3 的角动量 $\mathbf{j}_3$ 相加后所得的总角动量等于零，故一定有 $j=j_3$，$m=-m_3$．按(106.2)，我们可写成

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2j+1}}\sum_m (-1)^{j-m}\psi_{jm}\psi^{(3)}_{j,-m} \tag{106.7}$$

此式尚待和(106.4)式比较(该式中的 j_3, m_3 改成 $j, -m$). 在这里,我们首先要计及这样的事实:(106.7)中的求和是按(106.3)式的构造法则进行的,与(106.4)的求和式的构造法则并不一致; 为了把(106.7)化成(106.4)的形式,不难看出,我们必须把粒子 1 和 3 的每对缩并指标上下对调一下,这就产生了一个附加因子 $(-1)^{j_1-j_2+j_3}$. 比较的结果为①

$$\psi_{jm} = (-1)^{j_1-j_2+m}\sqrt{2j+1}\sum_{m_1,m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}, \tag{106.8}$$

式中对 m_1, m_2 的求和应满足 $m_1+m_2=m$ 的条件。

(106.8)式给出了我们所需要的表式, 它把角动量为 j_1 和 j_2 的两个粒子波函数组合成为系统的波函数. 该式可写成

$$\psi_{jm} = \sum_{m_1,m_2}\langle m_1m_2|jm\rangle\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}\ (m_2=m-m_1), \tag{106.9}$$

式中的系数

$$\langle m_1m_2|jm\rangle = (-1)^{j_1-j_2+m}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \tag{106.10}$$

组成一个变换矩阵, 它把$(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个正交归一化的完备波函数$|m_1m_2\rangle$变换成为同样完备的$|jm\rangle$(具有给定的 j_1, j_2 值)波函数组. 这种系数称为**矢量相加系数**或**克莱布许-高登**(Clebsch

---

① 时间反演下,波函数按(60.2)变成

$$\psi_{jm}\to(-1)^{j-m}\psi_{j,-m}$$

很易验证:(106.8)式左的 ψ_{jm} 确是按上式变换的, 如果式右的 $\psi_{j_1m_1}$ 和 $\psi_{j_2m_2}$ 也按上式变换的话.

-Gordan)系数．记号$\langle m_1m_2|jm\rangle$就是一组函数展为另一组函数时常用的(11.18)式中的展开系数的记号．为简洁计，我们已在记号中省略了两组函数共有的量子数 j_1 和 j_2．必要时可恢复成$\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle$①.

(106.9)的变换矩阵是幺正的(见§12)．因此逆变换系数

$$\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}=\sum_{j=|j_2-j_1|}^{j_1+j_2}\langle j,\ m_1+m_2|m_1m_2\rangle\psi_{j,m_1+m_2}\tag{106.11}$$

等于(106.9)式中变换系数的复共轭．后面将指出，这些系数都是些实量，因此简单地有

$$\langle m_1m_2|jm\rangle=\langle jm|m_1m_2\rangle.$$

根据量子力学的一般规则，(106.11)中展开系数的平方给出了系统具有某个 j 和m值的几率(当 j_1, m_1 和 j_2, m_2 为给定时).

变换(106.9)的幺正性意味着它的系数满足一定的正交条件．根据(12.5)和(12.6)式有

$$\begin{aligned}&\sum_{m_1,m_2}\langle m_1m_2|jm\rangle\langle m_1m_2|j'm'\rangle\\&=(2j+1)\sum_{m_1,m_2}\begin{pmatrix}j_1&j_2&j\\m_1&m_2&-m\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j_1&j_2&j'\\m_1&m_2&-m'\end{pmatrix}\\&=\delta_{jj'}\delta_{mm'},\end{aligned}\tag{106.12}$$

$$\begin{aligned}&\sum_{j}\langle m_1m_2|jm\rangle\langle m_1'm_2'|jm\rangle\\&=\sum_{j}(2j+1)\begin{pmatrix}j_1&j_2&j\\m_1&m_2&-m\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j_1&j_2&j\\m_1'&m_2'&-m\end{pmatrix}\\&=\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}.\end{aligned}\tag{106.13}$$

---

① 克莱布许–高登系数(CG 系数)在有的文献中记作

$$C^{jm}_{m_1m_2}\quad 或\quad C^{jm}_{j_1m_1j_2m_2}.$$

$3j$ 符号的一般显示表达式是相当冗长的．它可写成①

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=\left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!]^{1/2}\times$$

$$\sum_z\frac{(-1)^{z+j_1-j_2-m_3}}{z!(j_1+j_2-j_3-z)!(j_1-m_1-z)!(j_2+m_2-z)!(j_3-j_2+m_1+z)!(j_3-j_1-m_2+z)!}$$

(106.14)

式中对所有的整数 z 值求和，但由于负整数的阶乘为无穷大，这个求和式中只有为数有限的项．求和式前的系数明显对称于下标1，2，3；把求和变量 z 的值变换一下即可看出求和式本身也具有这种对称性．

除了根据 $3j$ 符号的定义直接导出的对称性质（106.5）和（106.6）式以外，$3j$ 符号还存在着其它一些对称性质，但它们的推导较为复杂，我们不在这里给出．所讲的这些对称性可用 $3j$ 符号的参量所组成的下列 3×3 数值表很好地表达出来：

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=\begin{bmatrix} j_2+j_3-j_1 & j_3+j_1-j_2 & j_1+j_2-j_3 \\ j_1-m_1 & j_2-m_2 & j_3-m_3 \\ j_1+m_1 & j_2+m_2 & j_3+m_3 \end{bmatrix},$$

(106.15)

此表中每行或每列之和都等于 $j_1+j_2+j_3$．然后有：(1)表中任意

---

① （106.9）式中的系数由维格纳（E. P. Wigner, 1931）首先算出．它的对称性质及对称表式（106.14）由拉卡（G. Racah 1942）首先导出．最直接的导出方法也许是利用（57.6）式把 ψ_0 的旋量表式（加以适当的归一化后）直接化成（106.4）的求和式．注意（57.6）中的系数是实的，因此 $3j$ 符号也一定是实数．另一种推导见 A. R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton, 1957. 后面的 $3j$ 符号表引自此书．

两列对调后，$3j$ 符号要乘以$(-1)^{j_1+j_2+j_3}$(与(106.5) 所给的性质相同)；(2)任意两行对调后同样要乘以$(-1)^{j_1+j_2+j_3}$(对下面两行讲来，与(106.6)所给的性质相同)；(3)表中的行和列对调后 $3j$ 符号保持不变①.

下面给出特殊情形下的某些简单公式. 按(106.2)有下列数值:

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}}. \qquad (106.16)$$

由(106.14)式直接可得:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1+j_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1-m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2+m_1+m_2} \times$$

$$\times \left[\frac{(2j_1)!\,(2j_2)!\,(j_1+j_2+m_1+m_2)!\,(j_1+j_2-m_1-m_2)!}{(2j_1+2j_2+1)!\,(j_1+m_1)!\,(j_1-m_1)!\,(j_2+m_2)!\,(j_2-m_2)!} \right]^{1/2} \qquad (106.17)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & -j_1-m_3 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m_3} \times$$

$$\times \left[\frac{(2j_1)!\,(-j_1+j_2+j_3)!\,(j_1+j_2+m_3)!\,(j_3-m_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!\,(j_1-j_2+j_3)!\,(j_1+j_2-j_3)!\,(-j_1+j_2-m_3)!\,(j_3+m_3)!} \right]^{1/2}$$

下列公式

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= (-1)^{p} \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!\,(j_1-j_2+j_3)!\,(-j_1+j_2+j_3)!}{(2p+1)!} \right]^{1/2} \times$$

---

① 见 T. Regge, Il nuovo cimento[10] **10**, 544, 1958; **11**, 116, 1959. (106.15)对称性（以及 $6j$ 符号（108.3）式的性质）的更深入的数学特征的讨论见评述性文章 Л. А. Смородинский и Л. А. Шелепин, УФН, 106, 3(1972).

$$\times\frac{p!}{(p-j_1)!(p-j_2)!(p-j_3)!} \tag{106.18}$$

当 $2p=j_1+j_2+j_3$ 为偶数时，上式的推导需要许多附加计算①，当 $2p$ 为奇数时，这个 $3j$ 符号由于对称性(106.6)而等于零.

表 9 中列入了 $j_3=1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2$ 的各种 $3j$ 符号值，以供参考。对于每一个 j_3 值，表中只给出了最低数目的 $3j$ 符号，其余的 $3j$ 符号可以根据(106.5)、(106.6)式以及这个表推出.

例　　题

试求自旋为 1/2 轨道角动量给定为 l 的粒子态角部波函数与总角动量为 j 投影值为 m 的状态波函数之间的关系.

解　这个问题可以用一般公式(106.8)解决，把该式中的 $\psi^{(1)}$ 理解为轨道角动量本征函数（即球函数 Y_{lm}），把 $\psi^{(2)}$ 理解为自旋波函数 $\chi(\sigma)$ [其中的 $\sigma=\pm\frac{1}{2}$]:

$$\psi_{jm}=(-1)^{l+m-\frac{1}{2}}\sqrt{2j+1}\sum_{\sigma}\begin{pmatrix} l & 1/2 & j \\ m-\sigma & \sigma & -m\end{pmatrix}Y_{l,m-\sigma}\chi(\sigma)$$

把 $3j$ 符号值代入后，即得:

$$\psi_{l+\frac{1}{2},m}=\sqrt{\frac{j+m}{2j}}\chi\left(\frac{1}{2}\right)Y_{l,m-\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{j-m}{2j}}\chi\left(-\frac{1}{2}\right)Y_{l,m+\frac{1}{2}}$$

$$\psi_{l-\frac{1}{2},m}=\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}}\chi\left(\frac{1}{2}\right)Y_{l,m-\frac{1}{2}}-\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}}\chi\left(-\frac{1}{2}\right)Y_{l,m+\frac{1}{2}}$$

表 9　3j 符号表

$\begin{pmatrix} j+\frac{1}{2} & j & \frac{1}{2} \\ m & -m-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}=(-1)^{j-m-\frac{1}{2}}\left[\dfrac{j-m+\frac{1}{2}}{(2j+1)(2j+2)}\right]^{1/2}$
$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j_1 & j & 1 \\ m & -m-m_3 & m_3\end{pmatrix}$

① 见前引 Edmonds 的书。

续表 9

$j_1 \backslash m_3$	0
j	$\dfrac{2m}{[2j(2j+1)(2j+2)]^{1/2}}$
$j+1$	$-\left[\dfrac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j_1 \backslash m_3$	1
j	$\left[\dfrac{2(j-m)(j+m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-\left[\dfrac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$

$$(-1)^{j-m+\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} j_1 & j & \frac{3}{2} \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$$

$j_1 \backslash m_3$	$\frac{1}{2}$
$j+\frac{1}{2}$	$-\left(j+3m+\dfrac{3}{2}\right)\left[\dfrac{j-m+\frac{1}{2}}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+\frac{3}{2}$	$\left[\dfrac{3\left(j-m+\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{3}{2}\right)\left(j+m+\frac{3}{2}\right)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j_1 \backslash m_3$	$\frac{3}{2}$
$j+\frac{1}{2}$	$-\left[\dfrac{3\left(j-m-\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{1}{2}\right)\left(j+m+\frac{3}{2}\right)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+\frac{3}{2}$	$\left[\dfrac{\left(j-m-\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{3}{2}\right)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$

$$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j_1 & j & 2 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$$

$j_1 \backslash m_2$	0
j	$\dfrac{2[3m^2-j(j+1)]}{[(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)]^{1/2}}$
$j+1$	$-2m\left[\dfrac{6(j+m+1)(j-m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\dfrac{6(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$
$j_1 \backslash m_2$	1
j	$(1+2m)\left[\dfrac{6(j+m+1)(j-m)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-2(j+2m+2)\left[\dfrac{(j-m+1)(j-m)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$2\left[\dfrac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$
$j_1 \backslash m_2$	2
j	$\left[\dfrac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-2\left[\dfrac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j+m+2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\dfrac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$

§ 107 张量的矩阵元

§ 29 中曾经得到过物理矢量的矩阵元与角动量分量值间的一些关系式．这些式子实际上不过是任意秩不可约张量（见 § 57）的某些相应的一般公式的一个特例①．

一个 k（整数）秩不可约张量的 $2k+1$ 个分量按其变换性质来

① 这个问题的分析见 § 107—109，其中大部分结果是由拉卡（G. Racah，1942—1943）给出的．

说等价于 $2k+1$ 个球谐函数 Y_{kq}，$q=-k,\cdots,k$(见 §57 最后一个附注)，这就是说，把张量的这组分量适当地线性组合以后，我们可以得到一组量，这组量在转动下按函数组 Y_{kq} 的规律变换．我们用 f_{kq} 代表这组量，称为 k **秩球张量**．

以 $k=1$ 的矢量为例，f_{1q} 和矢量诸分量的关系式为

$$f_{10}=ia_z,\quad f_{1,\pm 1}=\mp\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x\pm ia_y). \tag{107.1}$$

参考(57.7)．二秩张量的相应公式为

$$\left.\begin{aligned}&f_{20}=-\sqrt{\frac{3}{2}}a_{zz},\quad f_{2,\pm 1}=\pm(a_{xz}\pm ia_{yz}),\\&f_{2,\pm 2}=-\frac{1}{2}(a_{xx}-a_{yy}\pm 2ia_{xy}).\end{aligned}\right\} \tag{107.2}$$

且有 $a_{xx}+a_{yy}+a_{zz}=0$①.

两个(或更多个)球张量 $f_{k_1q_1}$，$f_{k_2q_2}$ 可按角动量相加法则构造出张量乘积，k_1，k_2 形式上代表着对应于这两个张量的"角动量"．因此可按下式从 k_1 和 k_2 秩的两个球张量构造出 $K=k_1+k_2,\cdots,|k_1-k_2|$ 秩的球张量：

$$\begin{aligned}(f_{k_1}g_{k_2})_{KQ}&=\sum_{q_1,q_2}\langle q_1q_2|KQ\rangle f_{k_1q_1}g_{k_2q_2}\\&=(-1)^{k_1-k_2+Q}\sqrt{2K+1}\sum_{q_1,q_2}\begin{pmatrix}k_1&k_2&K\\q_1&q_2&-Q\end{pmatrix}f_{k_1q_1}g_{k_2q_2}\end{aligned} \tag{107.3}$$

(参考(106.9)式)．但是，两个同为 k 秩的张量的标积通常定义成 g

$$(f_kg_k)_{00}=\sum_q(-1)^{k-q}f_{kq}g_{k,-q}, \tag{107.4}$$

这个式子和 $K=Q=0$ 的(107.3)式相差一个因子 $\sqrt{2k+1}$，可参考

---

① 之所以要假定 f_{kq} 为复量仅仅是因为我们采用的是球分量，而该张量原来的笛卡儿分量都是些实量．

(106.2)式①. 这个定义也可改写成

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q f_{kq} g_{kq}^* .$$

如果我们注意到球张量的复共轭为②(参考(28.9))

$$f_{kq}^* = (-1)^{k-q} f_{k,-q}$$

把物理量表成球张量的形式对其矩阵元的计算特别方便，这样一来就能直接应用角动量相加理论中的各种结果.

按矩阵元的定义，我们有

$$\hat{f}_{kq}\psi_{njm} = \sum_{n'j'm'} \langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle \psi_{n'j'm'}, \tag{107.5}$$

其中 ψ_{njm} 为系统的定态波函数，该态由它的角动量 j，分量 m 和其余量子数的集合 n 所描写. (107.5)式左右两边的函数按其变换性质来说，分别对应于(106.11)式的两边，因此可以立刻得到以下一些选择定则: k 秩不可约张量的 f_{kq} 分量的矩阵元，除了满足"角动量相加法则" $\mathbf{j}'=\mathbf{j}+\mathbf{k}$ 的 $jm\to j'm'$ 跃迁矩阵元外，其余都等于零，亦即量子数 j', j, k 必须满足"三角形法则"(构成一个封闭三角形的三条边)，并且有 $m'=m+q$. 特别是，仅当 $2j\geqslant k$ 时，对角元才能不等于零.

其次，根据同样的变换对应，求和式(107.5)中的系数应该和(106.11)式中的系数成正比(**维格纳-埃伽定理 Wigner-Eckart**). 这一点确定了这些系数和 m, m' 的关系，因此矩阵元可写成下列形式:

$$\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle$$
$$= i^k(-1)^{j_{\max}-m'}\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m\end{pmatrix}\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle, \tag{107.6}$$

---

① 如果矢量 $\mathbf{A}$ 和 $\mathbf{B}$ 对应于(107.1)式的球张量 f_{1q} 和 g_{1q} 则有 $(f_1g_1)_{00}=\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$.

② 我们重复一下关于(106.8)式的说明: 按此规则，对(107.3)式右边的两个 k_1 和 k_2 秩张量取复共轭，则使式左的 K 秩张量也成为其复共轭.

其中 $j_{\max}$ 代表 j 和 j' 中较大的一个，$\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle$是一些和 m, m', q 无关的量，称为**约化矩阵元**．这个公式解决了矩阵元和角动量分量的依赖关系问题．这个关系完全是由对旋转群而言的对称性质所支配的，至于和其它量子数的关系则由 f_{kq} 本身的物理特性所确定①．

算符组 $\hat{f}_{kq}$ 之间存在着下列关系：

$$\hat{f}_{kq}^{+}=(-1)^{k-q}\hat{f}_{k,-q}, \tag{107.7}$$

因此对其矩阵元讲来，下式成立：

$$\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle^{*}=(-1)^{k-q}\langle njm|f_{k,-q}|n'j'm'\rangle. \tag{107.8}$$

把(107.6)代入上式并利用 $3j$ 符号的性质(106.5)和(106.6)，可得约化矩阵元的"厄米"关系②：

$$\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle=\langle nj\|f_k\|n'j'\rangle^{*}. \tag{107.9}$$

标量(107.4)的矩阵元对 j 和 m 是对角的．按矩阵乘法规则有

$$\langle n'jm|(f_kg_k)_{00}|njm\rangle$$

$$=\sum_q(-1)^{k-q}\sum_{n''j''m''}\langle n'jm|f_{kq}|n''j''m''\rangle\langle n''j''m''|g_{k,-q}|njm\rangle,$$

把(107.6)代入上式，利用 $3j$ 符号的正交关系对 q 和 m'' 求和后，得到

$$\langle n'jm|(f_kg_k)_{00}|njm\rangle$$

$$=\frac{1}{2j+1}\sum_{n''j''}\langle n'j\|f_k\|n''j''\rangle\langle n''j''\|g_k\|nj\rangle. \tag{107.10}$$

同理易得矩阵元平方和的下列公式

---

① 根据这些结果，立刻可得 §29 中给出的矢量矩阵元的选择定则及其公式(29.7)，(29.9)．

② 定义式(107.6)中的相因子实际上是这样选定的，使得(107.9)式成立．

$$\sum_{q,m'}|\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle|^2$$

$$=\frac{1}{2j+1}|\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle|^2, \tag{107.11}$$

$$\sum_{m,m'}|\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle|^2$$

$$=\frac{1}{2k+1}|\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle|^2. \tag{107.12}$$

第一式是在给定m值下对q和m'求和，第二式是在给定q值下对m和m'求和(两式均有$m'=m+q$)。

为参考计，我们来考察f_{kq}就是球谐函数Y_{kq}本身时的情形，给出它对一个粒子的两个整数轨道角动量态l_1和l_2之间的跃迁矩阵元，即下列积分：

$$\langle l_1m_1|Y_{lm}|l_2m_2\rangle=\int Y^*_{l_1m_1}Y_{lm}Y_{l_2m_2}do. \tag{107.13}$$

除了角动量相加法则($\mathbf{l}+\mathbf{l}_2=\mathbf{l}_1$)所赋予的选择定则以外，这个矩阵元还有一个$l+l_1+l_2$必须为偶数的规则．这是来自宇称守恒，它要求两个粒子态的宇称乘积$(-1)^{l_1+l_2}$必须等于所考虑物理量的宇称$(-1)^l$(见§30)．

(107.13)式的那些矩阵元是§110中所算的一个更普遍的积分的一个特例(见该节附注)，它们由下式给出：

$$\langle l_1m_1|Y_{lm}|l_2m_2\rangle=(-1)^{m_1}i^{-l_1+l_2+l}\begin{pmatrix} l_1 & l & l_2\\ -m_1 & m & m_2\end{pmatrix}$$

$$\times\begin{pmatrix} l_1 & l & l_2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\left[\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{107.14}$$

特别是$m_1=m_2=m=0$时，得三个勒让德函数的乘积积分式：

$$\int_{-1}^{1}P_l(\mu)P_{l_1}(\mu)P_{l_2}(\mu)d\mu=2\begin{pmatrix} l_1 & l & l_2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2. \tag{107.15}$$

§108 6j 符 号

§106 中我们定义 $3j$ 符号为(106.4)式中对总角动量为零的三个粒子波函数求和时的系数. 从旋转变换的性质讲来, 这个和是一个标量, 由于这一点, 具有给定 j_1, j_2, j_3 值(以及所有可能的 m_1, m_2, m_3 值)的一组 $3j$ 符号可以看作这样一组量, 它们在旋转下是按乘积 $\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\psi_{j_3m_3}$ 的逆步规律变换的, 使得整个和是一个标量.

根据这个观点我们可以提出只用 $3j$ 符号构造标量的问题. 这个标量必须只依赖于 j, 不依赖于随转动变化的 m. 换句话说, 它必能表成对所有的 m 求和的形式, 这样的求和式就是两个 $3j$ 符号乘积的下列"缩并"式:

$$\sum_m (-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & \cdot & \cdot \\ m & \cdot & \cdot \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & \cdot & \cdot \\ -m & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{108.1}$$

[参考标量(106.2)的构造方法].

由于每个"缩并"针对着一对 m, 构造一个完整的标量时我们必须考虑偶数个 $3j$ 符号的乘积. 两个 $3j$ 符号的乘积缩并时, 由于其正交性, 显然有

$$\sum_{m_1,m_2,m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}(-1)^{j_1+j_2+j_3-m_1-m_2-m_3}$$

$$=\sum_{m_1,m_2,m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}^2=1,$$

其中应用了等式 $m_1+m_2+m_3=0$ 及(106.6), (106.12)式. 因此构造一个非平凡标量所需的最少因子数等于 4.

每个 $3j$ 符号中, 三个 j 值组成一个封闭三角形. 由于每个 j 值必须出现在两个 $3j$ 符号的"缩并"中, 显然, 在用 4 个 $3j$ 符号的乘积构造一个标量时, 一起会有 6 个 j 值组成一个不规则四面体

的 6 条棱 (图 45)，每一个 $3j$ 符号对应于它的一个面．我们在定义所需的标量时，对其缩并过程照例要用一定的条件，它由下式给出：

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \sum_{\text{所有}m} (-1)^{\sum_i (j_i - m_i)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix}, \qquad (108.2)$$

式中对所有 m 的所有可能值求和．但由于每个 $3j$ 符号中的三个 m 值之和必须为零，6 个 m 中实际上只有 3 个 m 是独立的，(108.2)式所定义的量称为 **6j 符号或拉卡系数**①．

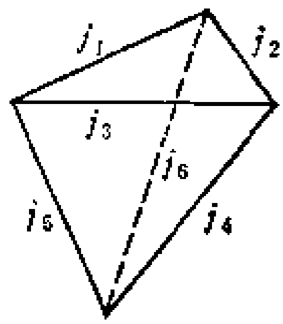


图 45

根据定义(108.2)，应用 $3j$ 符号的对称性质，不难验证 $6j$ 符号中的三列进行任意置换时，或者任意两列的上下指标同时对调时，$6j$ 符号保持不变．由于这些对称性质，$6j$ 符号中的 $j_1, \cdots, j_6$ 可以排列成 24 种等价的形式②．此外，$6j$ 符号还有一个不太明显的对称性质，这是两组不同 j 值的符号间的一个等式③：

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} =$$

---

① 文献中尚用下列记号

$$W(j_1 j_2 j_4 j_5; j_3 j_6) = (-1)^{j_1+j_2+j_4+j_5} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}.$$

② 如果把图 45 看作一个正四面体，那么 j 的 24 种等价置换可以从该四面体的 24 种对称变换(旋转和反射)获得．

③ 见 T. Regge, Il nuovo cimento [10] **10**, 544, 1958; **11**, 116, 1959

$$\begin{Bmatrix} j_1 & \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_3-j_6) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_2-j_5) \\ j_4 & \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_6-j_3) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_5-j_2) \end{Bmatrix}. \tag{108.3}$$

下面给出 $6j$ 符号与 $3j$ 符号间一个有用的关系式，它可从定义(108.2)导出:

$$\sum_{m_4 m_5 m_6}(-1)^{j_4+j_5+j_6-m_4-m_5-m_6}\begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix}\times$$

$$\times\begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}, \tag{108.4}$$

式左的求和项与(108.2)中的相比少了一个 $3j$ 符号. 因此我们可以说，(108.4)中的和可用缺掉一个面的四面体(图 45)代表. 这一点确定了它与标量求和式的差别. 换句话说，就其变换性质而言，它相当于一个 $3j$ 符号，这个符号一定和(108.4)式右边的那个 $3j$ 符号成正比. 该式两边乘以

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

并对 m_1, m_2, m_3 求和后，很易求出其比例系数(即该式右边的 $6j$ 符号).

$6j$ 符号在下述三个角动量的相加问题中自然地产生.

设 j_1, j_2, j_3 三个角动量相加后给出的总角动量为 J. 当 J 值(及其分量值 M)给定后，该系统的态还没有唯一地确定，它还依赖于这些角动量相加的方式(或称耦合方案).

例如，我们来考虑这样两个耦合方案:(1)先把角动量 j_1 和 j_2 相加成为总角动量 j_{12}，再把 j_{12} 和 j_3 相加成为最后的角动量 J;(2)角动量 j_2 和 j_3 相加成 j_{23}，然后由 j_{23} 和 j_1 相加成 J. 前一

方案对应于 j_{12}(以及 j_1, j_2, j_3, J, M)具有定值的态，其波函数记作 $\psi_{j_{12}JM}$ (为简洁计省写了重复性下标 j_1, j_2, j_3). 同理，第二种耦合方案的波函数记作 $\psi_{j_{23}JM}$. 这两种情形下的“中间”角动量的值(j_{12} 或 j_{23})一般讲来都不是唯一的，所以我们有两组不同的态(J 和M为给定)，它们具有不同的 j_{12} 或 j_{23} 值. 根据一般规则，这两组态的波函数由一定的幺正变换相联系:

$$\psi_{j_{23}JM}=\sum_{j_{12}}\langle j_{12}|j_{23}\rangle\psi_{j_{12}JM}. \tag{108.5}$$

从物理角度看来很明显，这个变换中的系数全与M无关: 它们应和整个系统的空间取向无关. 因此，它们只能和 6 个角动量值 $j_1, j_2, j_3, j_{12}, j_{23}, J$ 有关而与这些角动量的分量值无关，也就是说全都是(前述定义下的)标量. 这些系数很易用下法具体算出.

重复应用(106.9)式得

$$\begin{aligned}\psi_{j_{23}JM}&=\sum_{(m)}\langle m_1m_{23}|JM\rangle\psi_{j_1m_1}\psi_{j_{23}m_{23}}\\&=\sum_{(m)}\langle m_1m_{23}|JM\rangle\langle m_2m_3|j_{23}m_{23}\rangle\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\psi_{j_3m_3},\end{aligned}$$

$$\psi_{j_{12}JM}=\sum_{(m)}\langle m_3m_{12}|JM\rangle\langle m_1m_2|j_{12}m_{12}\rangle\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\psi_{j_3m_3},$$

(m)代表对表式中出现的所有 $m_1, m_2, \cdots$求和. 根据函数 ψ_{jm} 的正交性，我们有

$$\begin{aligned}\langle j_{12}|j_{23}\rangle&\equiv\int\psi^*_{j_{12}JM}\psi_{j_{23}JM}dq\\&=\sum_{(m)}\langle m_3m_{12}|JM\rangle\langle m_1m_{23}|JM\rangle\langle m_1m_2|j_{12}m_{12}\rangle\\&\qquad\langle m_2m_3|j_{23}m_{23}\rangle.\end{aligned}$$

式右求和时M固定，但其结果实际上(理由已述)与M无关. 因此上式还可对M求和并把求和式乘上一个因子 $1/(2J+1)$. 用(106.10)式把$\langle m_1m_2|jm\rangle$等系数表为 $3j$ 符号，得下列表式:

$$\langle j_{12}|j_{23}\rangle=(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j_{12}\\ j_3 & J & j_{23}\end{Bmatrix}. \tag{108.6}$$

利用 $6j$ 符号与(108.5)式的变换系数之间的上述关系，可以很容易地导出有关 $6j$ 符号乘积之和的某些有用公式.

首先，由于变换(108.5)是幺正的，且其系数都是实数，所以下式成立:

$$\sum_{j}(2j+1)(2j''+1)\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j'\\ j_3 & j_4 & j\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}j_3 & j_2 & j\\ j_1 & j_4 & j''\end{Bmatrix}=\delta_{j'j''}. \tag{108.7}$$

其次，我们来考虑三个角动量的三种耦合方案，其中间和分别为 j_{12}, j_{23} 和 j_{31}. 三种情形下的变换系数(108.6)是由矩阵的乘法规则相联系的:

$$\sum_{j_{23}}\langle j_{12}|j_{23}\rangle\langle j_{23}|j_{31}\rangle=\langle j_{12}|j_{31}\rangle,$$

把(108.6)代入上式，重编下标后得

$$\sum_{j}(-1)^{j+j_3+j_6}(2j+1)\begin{Bmatrix}j_2 & j_4 & j_6\\ j_1 & j_5 & j\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}j_4 & j_1 & j\\ j_2 & j_5 & j_3\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ j_4 & j_5 & j_6\end{Bmatrix}. \tag{108.8}$$

最后，考虑四个角动量的各种耦合方案后，可以导出[①]三个 $6j$ 符号连乘积的下列相加公式:

$$\sum_{j}(-1)^{j+\sum_1^9 j_i}(2j+1)\begin{Bmatrix}j_4 & j_2 & j_6\\ j_9 & j_8 & j\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}j_2 & j_1 & j_3\\ j_7 & j & j_9\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}j_4 & j_3 & j_5\\ j_7 & j_8 & j\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ j_4 & j_5 & j_6\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}j_6 & j_1 & j_5\\ j_7 & j_8 & j_9\end{Bmatrix} \tag{108.9}$$

---

① 见 §106 中所引 Edmonds 的书.

(L. C. Biedenharn, and J. P. Elliott, 1953).

为参考计，我们给出 $6j$ 符号的某些显示表式. 一般情形下，$6j$ 符号可写成下列求和式:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \Delta(j_1 j_2 j_3)\Delta(j_1 j_5 j_6)\Delta(j_4 j_2 j_6)\Delta(j_4 j_5 j_3) \times$$

$$\times \sum_z \frac{(-1)^z (z+1)!}{(z-j_1-j_2-j_3)!(z-j_1-j_5-j_6)!(z-j_4-j_2-j_6)!(z-j_4-j_5-j_3)!} \times$$

$$\times \frac{1}{(j_1+j_2+j_4+j_5-z)!(j_2+j_3+j_5+j_6-z)!(j_3+j_1+j_6+j_4-z)!} \tag{108.10}$$

其中

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}\right]^{1/2}.$$

表10　6j 符号表

$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = \frac{(-1)^s}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}}$　　$s = a+b+c$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b+\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b)(s-2c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b-\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s+1)(s-2a)}{2b(2b+1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^{s+1} \frac{2[b(b+1)+c(c+1)-a(a+1)]}{[2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}$

式中是对所有正整数 z 求和，但分母中不能有一个阶乘出现负宗量值.

表 10 给出了当一个参量等于 0, $\frac{1}{2}$或 1 时的 $6j$ 符号值.

最后,我们来讲几点有关用 $3j$ 符号构成高阶标量的问题.

$6j$ 符号以后的下一个标量，是由六个 $3j$ 符号的缩并乘积构成的. 这些 $3j$ 符号中含有 18 个成对的 j, 因此所得的标量依赖于 9 个参量 j. 它按例称为 **9j-符号**并由下式定义①(E. P. Wigner, 1951):

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_{\text{所有}m} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix}. \tag{108.11}$$

这个量也可以写成三个 $6j$ 符号的乘积之和:

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_{j} (-1)^{2j}(2j+1) \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{32} & j_{33} & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{21} & j & j_{23} \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ j & j_{11} & j_{12} \end{Bmatrix}. \tag{108.12}$$

---

① 根据缩并的一般规则 (108.1), (108.11) 式最后三个 $3j$ 符号中的 m 应该具有负号并且在 Σ 符号的后面应该引入一个因子 $(-1)^{\Sigma(j-m)}$. 但是根据 $3j$ 符号的(106.6)式，并且考虑到目前情形下对 9 个 m 的求和结果 Σm 等于零，就得到(108.11)式的定义.

把定义(108.2)代入(108.12)并利用$3j$符号的正交性，可以看出(108.11)和(108.12)式的等价性.

$9j$符号具有高度的对称性，它直接来自(108.11)式的定义以及$3j$符号的对称性. 很易看出，把$9j$符号中的任意两行或任意两列对调以后，它等于原来的$9j$符号乘以$(-1)^{\Sigma j}$. 此外，$9j$符号对转置保持不变，即对行和列的互调保持不变.

更高阶的标量依赖于数目更多的参量j. 显然，这个参量数一定是3的整倍数($3nj$符号). 我们不在这里讨论这些量的性质. 只指出一点，当$n>3$时，对每一个n值来说存在着不止一种$3nj$符号，彼此不能互相约化. 例如$n=4$时，存在着两种不同类型的$12j$符号①.

§109 角动量耦合表象中的矩阵元

我们再来研究由两个部份(把它称为子系统1和2)所组成的一个系统，令$f_{kq}^{(1)}$为属于第一个子系统的球张量. 根据(107.6)式，它对该子系统的波函数而言的矩阵元为

$$\langle n_1'j_1'm_1'|f_{kq}^{(1)}|n_1j_1m_1\rangle=$$

$$=i^k(-1)^{j_{\max}-m_1'}\begin{pmatrix} j_1' & k & j_1\\ -m_1' & q & m\end{pmatrix}\langle n_1'j_1'\|f_k^{(1)}\|n_1j_1\rangle. \tag{109.1}$$

我们的问题是要计算这个量对整个系统的波函数而言的矩阵元，看它能否用(109.1)式中出现的约化矩阵元表示出来.

整个系统的态是由量子数$j_1j_2JMn_1n_2$（J和M是整个系统的

---

① 关于$9j$符号的理论以及$3nj$符号的性质问题，更详细的论述可以参考前引Edmonds一书中的文献以及А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас所著"角动量理论的数学工具"一书（Математический аппарат теории момената количества движения, Вильнюс, 1960）

角动量及其分量)确定的．由于$f_{kq}^{(1)}$属于子系统1，它的算符与子系统2的角动量算符对易．所以它的矩阵元对j_2是对角的，它对子系统2的其余量子数n_2也是对角的．为简洁计，我们可以省去(j_2, n_2)这两个指标而把所求的矩阵元写成

$$\langle n_1' j_1' J' M' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 J M \rangle.$$

根据(107.6)式，它与M的关系由下式给出：

$$\langle n_1' j_1' J' M' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 J M \rangle =$$
$$= i^k (-1)^{J_{\max} - M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' J' \| f_k^{(1)} \| n_1 j_1 J \rangle \tag{109.2}$$

为了确立(109.1)和(109.2)两式右边的两个约化矩阵元之间的关系，我们可按矩阵元的定义写出

$$\langle n_1' j_1' J' M' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 J M \rangle$$
$$= \int \psi_{J'M'}^* \hat{f}_{kq}^{(1)} \psi_{JM} dq$$
$$= \sum_{m_1 m_1'} (-1)^{j_1' - j_1 + M' - M} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_1' & j_2 & J' \\ m_1' & m_2 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' m_1' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 m_1 \rangle.$$

把(109.1)和(109.2)代入上式并把所得的结果与(108.4)式比较，我们就可以看出，(109.1)和(109.2)式中的两个约化矩阵元的比值必须与某一个$6j$符号成正比．把这两个式子进行精确比较以后即得下列最终表式：

$$\langle n_1' j_1' J' \| f_k^{(1)} \| n_1 j_1 J \rangle =$$
$$= (-1)^{j_{1\max} - j_2 + J_{\min} + k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}$$
$$\times \begin{Bmatrix} j_1' & J' & j_2 \\ J & j_1 & k \end{Bmatrix} \langle n_1' j_1' \| f_k^{(1)} \| n_1 j_1 \rangle, \tag{109.3}$$

式中的 $j_{1\max}$ 是指 j_1 和 j_1' 中较大的一个，$J_{\min}$ 是指 J 和 J' 中较小的一个．对属于子系统 2 的球张量讲来，类似的约化矩阵元公式为：

$$\begin{aligned}&\langle n_2'j_2'J'\|f_k^{(2)}\|n_2j_2J\rangle=\\&=(-1)^{j_1+j_{2\min}+J_{\max}+k}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\\&\quad\times\begin{Bmatrix}j_2' & J' & j_1\\ J & j_2 & k\end{Bmatrix}\langle n_2'j_2'\|f_k^{(2)}\|n_2j_2\rangle.\end{aligned}\tag{109.4}$$

(109.3)和(109.4)式之间缺乏完全的对称性[表现在(−1)的指数幂中]，是由于波函数的周相和角动量的相加顺序有关．当我们同时计算这两个子系统的矩阵元时，必须记住这个差别．

其次，设 $(f_k^{(1)}f_k^{(2)})_{00}$ 为属于不同子系统的两个 k 秩球张量（这两个张量因此是对易的）的标积[见定义(107.4)]，求出这个标积对整个系统而言的矩阵元表式是很有用处的．根据(107.10)式，这个矩阵元可以通过每个张量的约化矩阵元（对整个系统的波函数而言的约化矩阵元）用下式表达出来：

$$\begin{aligned}&\langle n_1'n_2'j_1'j_2'JM|(f_k^{(1)}f_k^{(2)})_{00}|n_1n_2j_1j_2JM\rangle=\\&=\frac{1}{2J+1}\sum_{J''}\langle n_1'j_1'J\|f_k^{(1)}\|n_1j_1J''\rangle\langle n_2'j_2'J''\|f_k^{(2)}\|n_2j_2J\rangle,\end{aligned}$$

这里应用了这样一个事实：属于一个子系统的物理量的矩阵对另一个子系统的量子数是对角的．把(109.3)和(109.4)代入上式并应用求和式(108.8)，即得所求的公式，这个公式是用每个张量相对于所属子系统波函数而言的约化矩阵元来表出的标积矩阵元：

$$\begin{aligned}&\langle n_1'n_2'j_1'j_2'JM|(f_k^{(1)}f_k^{(2)})_{00}|n_1n_2j_1j_2JM\rangle,\\&=(-1)^{j_{1\min}+j_{2\max}+J}\begin{Bmatrix}J & j_2' & j_1'\\ k & j_1 & j_2\end{Bmatrix}\end{aligned}$$

$$\times\langle n_1'j_1'\|f_k^{(1)}\|n_1j_1\rangle\langle n_2'j_2'\|f_k^{(2)}\|n_2j_2\rangle. \qquad (109.5)$$

§110 轴对称系统的矩阵元

属于对称陀螺型系统的物理量矩阵元的计算基础，是三个 D 函数连乘积的一个积分表式.

为了导出它，我们回到展开式(106.11)：

$$\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}=\sum_j\langle jm|m_1m_2\rangle\psi_{jm},\ m=m_1+m_2,$$

上式两边作坐标的有限转动变换. 每个函数 ψ 按(58.7)式变换后，就有

$$\sum_{m_1'm_2'}D^{(j_1)}_{m_1'm_1}D^{(j_2)}_{m_2'm_2}\psi_{j_1m_1'}\psi_{j_2m_2'}=\sum_j\sum_m\langle jm|m_1m_2\rangle D^{(j)}_{m'm}\psi_{jm'}.$$

现在把式右的 $\psi_{jm'}$ 表成展开式 (106.9) 并分别比较乘积 $\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}$ 前的系数，得到关系式

$$D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega)D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega)=\sum_j\langle m_1'm_2'|jm'\rangle D^{(j)}_{m'm}(\omega)\langle m_1m_2|jm\rangle, \qquad (110.1)$$

其中的 $m=m_1+m_2$, $m'=m_1'+m_2'$, ω 代表三个欧勒角 α, β, γ. 用 $3j$ 符号表出，上式成为

$$D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega)D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega)$$
$$=\sum_j(2j+1)\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j\\ m_1' & m_2' & -m'\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j\\ m_1 & m_2 & -m\end{pmatrix}D^{(j)*}_{-m',-m}(\omega), \qquad (110.2)$$

其中还用到 D 函数的性质(58.19).

(110.2)式两边乘以 $D^{(j)}_{-m',-m}(\omega)$ 并用正交式(58.20)对 ω 积分后，得

$$\int D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega)\,D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega)\,D^{(j_3)}_{m_3'm_3}(\omega)\frac{d\omega}{8\pi^2}$$

$$=\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \tag{110.3}$$

式中的指标已按显然方式重新命名，使得结果更呈对称．这就是欲求的公式①．

令 $f_{kq'}$ 为属于陀螺的一个 k 秩球张量，在固定于陀螺的坐标系 $x', y', z'=\xi, \eta, \zeta$ 中（ζ 沿陀螺轴）：例如电多极矩张量或磁多极矩张量．令 f_{kq} 为这个张量在定坐标系 x, y, z 中的分量，两者的关系由有限转动矩阵给出：

$$f_{kq}=\sum_{q'} D^{(k)}_{q'q}(\omega) f_{kq'}. \tag{110.4}$$

描写整个系统转动的波函数，它与 D 函数的差别仅在于归一化：

$$\psi_{jm\mu}=i^j\sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}D^{(j)}_{\mu m}(\omega), \tag{110.5}$$

式中 j 是系统的总角动量，m 是沿固定 z 轴的分量，μ 是沿陀螺轴的分量；相因子是这样选定的，使得 j 为整数并且 $\mu=0$ 时，函数(110.5)变成自由角动量的本征函数（参考(103.8)式），计算张量(110.4)相对于这套函数而言的矩阵元时，可用(110.3)式，并用(58.19)表出 D 函数的复共轭，我们得

$$\langle j'\mu'm'|f_{kq}|j\mu m\rangle = i^{j-j'}(-1)^{\mu-m'}\sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\times$$

$$\times\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix}\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle; \tag{110.6}$$

---

① 对整数值 $j_1=l_1$, $j_2=l_2$ 和 $j_3=l_3$，以及 $m_1'=m_2'=m_3'=0$，函数 $D^{(l)}_{0m}$ 按(58.25)化成球谐函数，(110.3)给出了三个球谐函数的连乘积的积分表式(107.14)．

其中 $q'=\mu'-\mu$, $q=m'-m$.

此式给出了所提问题的解，它表出了矩阵元与角动量 j, j' 及其分量 m, m' 的关系. 与量子数 μ, μ' 的关系当然是不确定的，它们的值与系统的"内"态有关，"内"矩阵元 $\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle$ 就是取的内态.

矩阵元(110.6)与 m, m' 的关系，当然和总角动量为给定的任一系统中的情况相同. 按(107.6)，利用约化矩阵元把这个依赖因子分离出去以后，得约化矩阵元的下列表式：

$$\langle j'\mu'\|f_k\|j\mu\rangle = i^{j-j'-k}(-1)^{j_{\max}-\mu'}\sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\times$$
$$\times\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}\langle\mu'|f_{kq}|\mu\rangle \tag{110.7}$$

对于一个给定的 m，矩阵元(110.6)的模量平方对 m'(以及对 $q=m'-m$)求和后与 m 值无关，按一般规则(107.11)它等于

$$\sum_{q,m'}|\langle j'\mu'm'|f_{kq}|j\mu m\rangle|^2=\frac{1}{2j+1}|\langle j'\mu'\|f_k\|j\mu\rangle|^2$$
$$=(2j'+1)\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q & \mu \end{pmatrix}^2|\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle|^2. \tag{110.8}$$

x, y, z 坐标系中的约化矩阵元 (110.7) 的厄米关系 (107.9)，是和 ξ, η, ζ 系中的矩阵元关系(107.8)

$$\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle=(-1)^{k-q'}\langle\mu|f_{k,-q'}|\mu'\rangle^*$$

一致的，这是我们预料到的.

这个轴对称系统的转动和一个双原子分子 (或共轴核) 一样，只用定义轴线方向的两个角($\alpha\equiv\varphi, \beta\equiv\theta$)来描写. 这种情形下的转动波函数与 (110.5) 式的差别就在于缺少一个因子 $e^{i\kappa\gamma}/\sqrt{2\pi}$，可参考 § 82 中第二个附注. 可是，这个差别并不影响矩阵元：由于函数 $D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ 与 γ 的关系可用因子 $e^{im'\gamma}$ 表出，(110.3)式可以写成

$$\delta_{m'0}\int D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\alpha,\beta,0)D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\alpha,\beta,0)D^{(j_3)}_{m_3'm_3}(\alpha,\beta,0)\ \frac{\sin\alpha d\alpha d\beta}{4\pi}$$

$$=\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3' \end{pmatrix},$$

其中 $m'=m_1'+m_2'+m_3'$，这个积分的计算结果并没有变.角动量轴分量的选择定则仍和以前($\mu'-\mu=q'$)一样，来自电子波函数的正交性（由于分子对 ζ 轴的对称性）. (110.6) 和 (110.7) 式中的 $\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle$现在必须理解成为对静止核的电子态而言的矩阵元.

第十五章　磁场中的运动

§111　磁场中的薛定谔方程

具有自旋的粒子尚有某种"内禀"磁矩 $\boldsymbol{\mu}$. 它的量子力学算符与自旋算符 $\hat{\mathbf{s}}$ 成正比，可以写成

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu\hat{\mathbf{s}}/s, \tag{111.1}$$

式中 s 是粒子的自旋值，μ 是标志粒子的一个常数. 磁矩分量的本征值为 $\mu_z=\mu\sigma/s$. 因此系数 μ(通常把 μ 称作磁矩值) 就是 μ_z 的最大可能值，当自旋分量 $\sigma=s$ 时达到此值.

$\mu/\hbar s$ 给出了该粒子内禀磁矩和内禀角动量的比值 (当两者都沿 z 轴时). 对于通常的(轨道)角动量，这个比值为 $e/2mc$(见《场论》, § 44). 粒子的内禀磁矩和其自旋间的比例系数则不同，对于电子，它等于 $-|e|/mc$，为通常值的二倍，理论上可从狄喇克相对论波动方程求出 (见卷 4, § 33). 电子$\left(自旋\frac{1}{2}\right)$的内禀磁矩 $-\mu_B$ 因此为

$$\mu_B=|e|\hbar/2mc=0.97\times10^{-20}\ 尔格/高斯. \tag{111.2}$$

μ_B 称为**玻尔磁子**.

重粒子的磁矩习惯上以**核磁子**为单位，此单位的定义为 $e\hbar/2m_pc$, m_p 为质子的质量. 实验上测得质子的内禀磁矩为 2.79 核磁子，其方向与自旋平行. 中子的磁矩与自旋反向，数值为 1.91 核磁子.

应该注意的是，(111.1)式两边的 $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\mathbf{s}$ 应该是同一类型的矢量：都是轴矢量. 电偶极矩的类似方程 $\mathbf{d}$(=常数×$\mathbf{s}$) 将和坐标系

的反演对称性相矛盾：反演后式子两边的相对符号将会改变①.

在非相对论量子力学中，磁场只看作外场. 但粒子间的磁作用是一种相对论效应，需要用统一的相对论理论加以考虑.

经典理论中，电磁场中带电粒子的哈密顿函数为

$$H=\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2+e\varphi,$$

φ 是场的标势，$\mathbf{A}$ 是矢势，$\mathbf{p}$ 是粒子的广义动量（见《场论》§16）. 如果粒子无自旋，可用通常方式过渡到量子力学：广义动量必须改为算符 $\hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\nabla$，我们得哈密顿算符②

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2+e\varphi. \tag{111.3}$$

另一方面，如果粒子有自旋，上述手续是不够的. 这是因为粒子的内禀磁矩直接与磁场相作用. 在经典的哈密顿函数中，这种作用并不存在，因为自旋是一种纯量子效应，在经典力学极限下消失. 哈密顿量的正确表式是在(111.3)中外加一项 $-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\mathbf{H}$ 后得到的，这一项相当于磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在磁场 $\mathbf{H}$ 中的能量. 因此有自旋粒子的哈密顿算符为③

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\mathbf{H}+e\varphi. \tag{111.4}$$

展开平方项 $\left(\hat{\mathbf{p}}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2$ 时，注意 $\hat{\mathbf{p}}$ 一般和矢量 $\mathbf{A}$ 不对易，后者是坐标的函数. 我们必须写成

$$\hat{H}=\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}-\left(\frac{e}{2mc}\right)(\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}}+\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{A})+\frac{e^2}{2mc^2\mathbf{A}^2}-\frac{\mu}{s}\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{H}+U. \tag{111.5}$$

---

① 这种方程（假如基本粒子存在一个电矩）也和时间反演对称性相矛盾：时间反号时 $\mathbf{d}$ 不变，但自旋变号（为明显起见，我们以这些量在轨道运动中的定义为例，此时 $\mathbf{d}$ 中只含坐标，但角动量中还含有粒子的速度）.

② 广义动量在这里和普通动量采用同一符号 $\mathbf{p}$（不用《场论》§16 中的 $\mathbf{P}$），是为了强调它们对应于同一个算符.

③ 磁场和哈密顿算符用同一字母不会混淆，因后者总加有"∧"号.

根据动量算符和任意坐标函数的对易规则(16.4)，我们有

$$\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{A}-\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\,\mathrm{div}\mathbf{A}. \tag{111.6}$$

故当 $\mathrm{div}\mathbf{A}=0$ 时 $\hat{\mathbf{p}}$ 和 $\mathbf{A}$ 对易. 这一点对均匀场成立，它的矢势可表成下式:

$$\mathbf{A}=\frac{1}{2}\mathbf{H}\times\mathbf{r}. \tag{111.7}$$

具有哈密顿算符 (111.4) 的方程 $i\hbar\partial\psi/\partial t=\hat{H}\psi$ 是存在磁场情形下的广义薛定谔方程. 这个方程中哈密顿算符所作用的波函数是一些 $2s$ 秩的对称旋量.

磁场中的粒子波函数不能唯一地定义，因为场势的选择不是唯一的，它们只能确定到相差一个规范变换为止（见《场论》，§ 18):

$$\mathbf{A}\to\mathbf{A}+\nabla f,\ \varphi\to\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{111.8}$$

其中 f 是坐标和时间的任意函数. 这种变换并不影响场强的值，因此不会在实质上改变波动方程的解，特别是，$|\psi|^2$ 一定保持不变. 不难证明，如果对哈密顿算符作(111.8)式的变换同时对波函数作下列变换，则原方程保持不变:

$$\psi\to\psi\exp(ief/\hbar c). \tag{111.9}$$

波函数的这种非唯一性并不影响到任何一个具有物理意义的量(此量的定义中并不显含场势).

经典力学中，粒子的广义动量和速度的关系为

$$m\mathbf{v}=\mathbf{p}-e\mathbf{A}/c.$$

为了求出量子力学中的算符 $\hat{\mathbf{v}}$，需要求出矢量 $\mathbf{r}$ 和哈密顿算符的对易关系. 简单计算后给出

$$m\hat{\mathbf{v}}=\hat{\mathbf{p}}-e\mathbf{A}/c, \tag{111.10}$$

这与经典表式完全类似. 至于速度的分量算符，我们有下列对易

规则

$$
\left.\begin{aligned}
\{\hat{v}_x, \hat{v}_y\} &= i(e\hbar/m^2c)H_z,\\
\{\hat{v}_y, \hat{v}_z\} &= i(e\hbar/m^2c)H_x,\\
\{\hat{v}_z, \hat{v}_x\} &= i(e\hbar/m^2c)H_y,
\end{aligned}\right\}
\tag{111.11}
$$

上式很易直接验证．我们看到，在磁场中，(带电)粒子的三个速度分量并不对易．这意味着粒子三个方向的速度分量不能同时具有定值．

当在磁场中运动时，只有场 **H**(以及矢势 **A**)反号才能有时间反演对称性，这意味着(见 § 18 和 § 60)，薛定谔方程 $\hat{H}\psi=E\psi$ 取复共轭并把 **H** 反号后，其原有形式保持不变．这可很明显地从哈密顿算符(111.4) 的所有各项(除了 $-\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{H}$ 这一项)看出．薛定谔方程中 $-\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{H}\psi$ 这一项在上述变换下变成 $\hat{\mathbf{s}}^*\cdot\mathbf{H}\psi^*$，由于 $\hat{\mathbf{s}}^*$ 不同于 $-\hat{\mathbf{s}}$，初看起来对称性被破坏了．但应记住，波函数实质上是一个旋量 $\psi^{\lambda\mu\cdots}$，时间反演下，一个逆变旋量必须改为协变旋量（见 § 60)，故在薛定谔方程中 $-\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{H}\psi^{\lambda\mu\cdots}$ 变成 $\hat{\mathbf{s}}^*\cdot\mathbf{H}\psi_{\lambda\mu\cdots}$．利用定义(57.4)，(57.5)很易看出，算符 $\hat{\mathbf{s}}^*$ 作用在协变旋量分量上的结果，与算符 $\hat{\mathbf{s}}$ 作用在逆变旋量分量上的结果相差一个符号．因此时间反演操作导致的分量 $\psi_{\lambda\mu\cdots}$ 的薛定谔方程，与原来的 $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ 的方程具有同一形式．

§ 112　均匀磁场中的运动

我们来求恒定均匀磁场中粒子的能级 (朗道，1930)．均匀磁场的矢势此时最好不取(111.7)式而取下列形式:

$$
A_x=-Hy,\quad A_y=A_z=0,
\tag{112.1}
$$

磁场方向已取作 z 轴.

哈密顿算符则变成

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x+eH\frac{y}{c}\right)^2+\frac{\hat{p}_y^{\,2}}{2m}+\frac{\hat{p}_z^{\,2}}{2m}-\frac{\mu}{s}\hat{s}_zH. \tag{112.2}$$

首先，我们注意到算符 $\hat{s}_z$ 是和哈密顿算符对易的，因为后者不含自旋的其它分量算符．这意味着自旋的 z 分量守恒，从而 $\hat{s}_z$ 可用本征值 $s_z=\sigma$ 代替．随后，波函数与自旋的关系成为不重要，薛定谔方程中的 ψ 可取作普通的坐标函数．这个函数的方程为

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\hat{p}_x+\frac{eH}{c}y\right)^2+\hat{p}_y^{\,2}+\hat{p}_z^{\,2}\right]\psi-\frac{\mu}{s}\sigma H\psi=E\psi. \tag{112.3}$$

这个方程的哈密顿算符不显含坐标 x 和 z．因此算符 $\hat{p}_x$ 和 $\hat{p}_z$(对 x 和 z 的微分算符)也和哈密顿算符对易，亦即广义动量的 x 和 z 分量是守恒量．由此可把 ψ 取成下列形式：

$$\psi=e^{\frac{i}{\hbar}(p_xx+p_zz)}\chi(y). \tag{112.4}$$

本征值 p_x 和 p_z 取 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的所有值．由于 $A_z=0$，广义动量的 z 分量等于普通的动量分量 mv_z，因此粒子速度沿磁场方向可取任意值，我们可以说沿磁场的运动是“非量子化”的．

(112.4)代入(112.3)，得函数 $\chi(y)$ 的下列方程

$$\chi''+\frac{2m}{\hbar^2}\left[\left(E+\frac{\mu\sigma}{s}H-\frac{1}{2m}p_z^2\right)-\frac{1}{2}m\omega_H^2(y-y_0)^2\right]\chi=0, \tag{112.5}$$

式中记号 $y_0=-cp_x/eH$，以及

$$\omega_H=|e|H/mc. \tag{112.6}$$

(112.5)式形式上等同于频率为 ω_H 的线性振子的薛定谔方程(23.6)．因此可以立刻作出结论，(112.5)圆括号内的表式相当于振子能量，它具有本征值 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_H$，而 $n=0, 1, 2, \cdots\cdots$.

由此我们得到均匀磁场中粒子能级的下列表式：

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H+\frac{1}{2m}p_z^2-\frac{\mu}{s}\sigma H. \tag{112.7}$$

第一项给出的是分立能量值，对应于垂直于磁场的平面内的运动，这些能级称为**朗道能级**．对于电子，$\mu/s=-|e|\hbar/mc$，(112.7) 变成

$$E=\left(n+\frac{1}{2}+\sigma\right)\hbar\omega_H+\frac{1}{2m}p_z^2. \qquad (112.8)$$

与能级(112.7)相对应的本征函数 $\chi(y)$ 由(23.12)给出，适当改变记号后得到

$$\chi_n(y)=\frac{1}{\pi^{1/4}a_H^{1/2}\sqrt{2^n n!}}\exp\left[-\frac{(y-y_0)^2}{2a_H^2}\right]H_n\left(\frac{y-y_0}{a_H}\right), \qquad (112.9)$$

其中 $a_H=\sqrt{\hbar/m\omega_H}$.

经典力学中，粒子在垂直于场 **H** 的平面 (xy 平面) 中作圆周运动(圆心固定)．量子力学中守恒的 y_0 相当于经典的圆心坐标．$x_0=cp_y/eH+x$ 也是一个守恒量，很易看出其算符与哈密顿算符 (112.2) 对易．x_0 相当于圆心的经典坐标x①．可是 $\hat{x}_0$ 和 $\hat{y}_0$ 算符不对易，换句话说，坐标 x_0 和 y_0 不能同时取定值．

由于(112.7)中不含 p_x，假定它可取连续值，能级是连续简并的．如果 xy 平面内的运动局限在一个很大的但是有限的面积 $S=L_xL_y$ 内，简并度就成为有限的．Δp_x 区间内 p_x 的可能值 (现在是分立的) 的数目为 $(L_x/2\pi\hbar)\Delta p_x$．当轨道中心在 S 内时所有这些 p_x 值都是允许的 (与很大的 L_y 值相比，我们略去了轨道半径)．从条件 $0<y_0<L_y$ 得 $\Delta p_x=eHL_y/c$．因而态数 (n, p_z 给定) 为 $eHS/2\pi\hbar c$．如果运动区域在 z 方向也是有限的 (尺度为 L_z)，

---

① 在圆半径为 cmv_t/eH (v_t 是速度在 xy 面上的投影，见《场论》，§21) 的经典运动中，我们有

$$y_0=-cp_x/eH=-cmv_x/eH+y,$$

由此可知，y_0 是圆心的 y 坐标．另一坐标为

$$x_0=cmv_y/eH+x=cp_y/eH+x.$$

在 Δp_z 区间内 p_z 的可能值的数目为 $(L_z/2\pi\hbar)\Delta p_z$，此区间内的态数为

$$\frac{eHS}{2\pi\hbar c}\frac{L_z}{2\pi\hbar}\Delta p_z=\frac{eHV\Delta p_z}{4\pi^2\hbar^2 c}. \tag{112.10}$$

对于电子，还有一个附加简并：(112.8)中 n，$\sigma=\frac{1}{2}$ 和 $n+1$，$\sigma=-\frac{1}{2}$ 的能级相同。

例　　题

1．求均匀磁场中的电子状态波函数、该态中电子沿磁场方向的动量和角动量具有定值。

解　取 z 轴沿场的方向，在柱坐标 ρ, ϕ, z 中，矢势的分量为 $A_\varphi=\frac{1}{2}H\rho$，$A_z=A_\rho=0$，薛定谔方程为①

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right)+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]-\frac{1}{2}i\hbar\omega_H\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}+\frac{1}{8}M\omega_H^2\rho^2\psi$$
$$=E\psi. \tag{1}$$

取解的形式为

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}R(\rho)e^{im\varphi}e^{ip_z z/\hbar},$$

得径向函数的方程

$$\frac{\hbar^2}{2M}\left(R''+\frac{R'}{\rho}-\frac{m^2R}{\rho^2}\right)+\left[E-\frac{p_z^2}{2M}-\frac{1}{8}M\omega_H^2\rho^2-\frac{1}{2}\hbar\omega_H m\right]R=0.$$

定义一个新的独立变量 $\xi=(M\omega_H/2\hbar)\rho^2$，可把上式写成

$$\xi R''+R'+\left(-\frac{1}{4}\xi+\beta-\frac{m^2}{4\xi}\right)R=0,$$

$$\beta=\frac{1}{\hbar\omega_H}\left(E-\frac{p_z^2}{2M}\right)-\frac{1}{2}m.$$

当 $\xi\to\infty$ 时，所求函数的行为犹如 $e^{-\xi/2}$，而当 $\xi\to 0$ 时犹如 $\xi^{|m|/2}$，因此

① 电子的电荷写成 $e=-|e|$，电子质量记作 M 以便和角动量 m 相区别．此题中自旋项不重要，故省去。

可令

$$R(\xi)=e^{-\xi/2}\xi^{|m|/2}w(\xi);$$

$w(\xi)$的方程被下列合流超几何函数所满足

$$w=F\left\{-\left(\beta-\frac{1}{2}|m|-\frac{1}{2}\right),|m|+1,\xi\right\}.$$

如果波函数到处有限，$\beta-\frac{1}{2}|m|-\frac{1}{2}$必须是一个非负整数$n_\rho$. 能级就由下式给出：

$$E=\hbar\omega_H\left(n_\rho+\frac{1}{2}|m|+\frac{1}{2}m+\frac{1}{2}\right)+\frac{p_z^2}{2M}$$

它等价于(112.7). 相应的径向波函数为

$$R_{n_\rho m}(\rho)=\frac{1}{a_H^{1+|m|}|m|!}\left[\frac{(|m|+n_\rho)!}{2^{|m|}n_\rho!}\right]^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{\rho^2}{4a_H^2}\right)\rho^{|m|}$$
$$\times F(-n_\rho,|m|+1,\rho^2/2a_H^2), \tag{2}$$

其中$a_H=\sqrt{\hbar/M\omega_H}$，上式已按下列条件归一化：

$$\int_0^\infty R^2\rho d\rho=1.$$

此处的超几何函数是一个广义拉盖尔多项式.

2. 求对应于电子束缚态的最低能级，该电子处于浅势阱$U(r)$ ($|U|\ll\hbar^2/ma^2$, a是阱中的力程)及一个均匀磁场中(Ю. А. Бычков, 1960).

解 对场$U(r)$所设的条件保证了(磁场不存在时)微扰论可用，此时阱中没有束缚态(§45). 当有磁场存在时，只有对垂直于**H**的平面内的运动，才能把$U(r)$看作微扰；加上U后该运动的能谱(分立)性质不变，但沿**H**方向的运动性质发生了改变，从无限运动变成(见后面)有限运动，亦即能谱从连续变成分立. 对后一种运动讲来，势阱之场不能用微扰论处理.

据此，当把薛定谔方程(题1的(1)式，但左边加了一项$U\psi$)分离变量以后，径向函数$R(\rho)$仍呈上题的(2)式，最低能级对应于量子数$n_\rho=m=0$. 把$\psi=R_{00}(\rho)\chi(z)$代入薛定谔方程，乘以$R_{00}(\rho)$并对$\rho d\rho$积分后，得$\chi(z)$的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi''+\overline{U}(z)\chi=\varepsilon\chi, \tag{3}$$

其中$\varepsilon=E-\frac{1}{2}\hbar\omega$,

$$\overline{U}(z)=\int_0^\infty U(\sqrt{z^2+\rho^2})R_{00}^2(\rho)\rho d\rho.$$

m 仍为粒子质量. 上式与势阱 $U(z)$ 中能量为 ε 的一维运动薛定谔方程具有相同的形式，因此可以简单地利用 §45 题 1 的结果，按该题得分立能级为

$$\varepsilon=-\frac{m}{2\hbar^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\overline{U}(z)dz\right]^2$$
$$=-\frac{m}{2\hbar^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^\infty U(\sqrt{z^2+\rho^2})R_{00}^2(\rho)\rho d\rho dz\right]^2 \tag{4}$$

波函数 $R_{00}(\rho)$ 在距离 $\rho\sim a_H$ 处衰减. 如果磁场很弱使得 $a_H\gg a$, 上式对 ρ 的积分主要在 $\rho\lesssim a$ 区间内，在此区间内可令 $R_{00}(\rho)\approx R_{00}(0)=1/a_H$, 于是

$$\varepsilon=-\frac{me^2H^2}{8\pi^2\hbar^4c^2}\left(\int U(r)dV\right)^2, \tag{5}$$

其中 $dV=2\pi\rho d\rho dz\to 4\pi r^2dr$. 相反地，在强磁场情形下，当 $a_H\ll a$ 时，(4)中的积分主要在 $\rho\lesssim a_H$ 内，此时可令 $U(\sqrt{z^2+\rho^2})\approx U(z)$. 对 ρ 的积分就化成对 R_{00} 函数的归一化积分并等于 1，故

$$\varepsilon=-\frac{2m}{\hbar^2}\left(\int_0^\infty U(z)dz\right)^2. \tag{6}$$

这两种情形下，对积分的估计给出 $\varepsilon\ll\hbar\omega_H$.

3. 求磁场中的氢原子能级，该磁场很强使得 $a_H\ll a_B$, a_B 为玻尔半径 (R. J. Elliott *and* R. Loudon, 1960).

解 按所述条件，$\hbar\omega_B\gg me^4/\hbar^2$, 在垂直于 **H** 的平面内核库仑场对电子运动的影响可以看作小的微扰，从而回到题 2 的情形，(3)式可用，但

$$\overline{U}(z)=-e^2\int_0^\infty\frac{R_{00}^2(\rho)\rho}{\sqrt{\rho^2+z^2}}d\rho, \tag{7}$$

此式中写进 R_{00} 径向函数，我们只是考虑纵向运动的能级，保持横向运动为零朗道能级$\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_H\right)$.

基态波函数 $\chi_0(z)$ 延伸到 $|z|\lesssim a_B$ 距离处并在该距离内变化缓慢（没有零点，故在 $z=0$ 处不等于零）. 因此最低能级满足 § 45 题 1 中所用的条件，从而(6)式可用，(6)式是以该题之解为基础的. 积分的对数发散可在上限 $|z|\sim a_B$ 和下限 $|z|\sim a_H$[这里的 $|z|\sim\rho$, (7)式中不允许用 $|z|$ 代替 $\sqrt{\rho^2+z^2}$] 处"截断". 结果为

$$\varepsilon_0=-\frac{2me^4}{\hbar^2}\log^2\frac{a_B}{a_H}=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\log^2\frac{\hbar^3H}{m^2c|e|^3}. \tag{8}$$

此式具有所谓对数准确性．这里不但假定了比值 a_B/a_H 很大而且它的对数也是很大的．对数的宗量中有一个数值因子仍不确定．

分立谱的激发态是由 $\overline{U}(z)\approx -e^2/z$［从 $z\sim a_B\gg\rho$ 的(7)式中得出］的薛定谔方程(3)中解出的，但此式作变换 $\chi=z\varphi(z)$ 后可化成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{z^2}\frac{d}{dz}\left(z^2\frac{d\varphi}{dz}\right)-\frac{e^2\varphi}{z}=\varepsilon\varphi, \tag{9}$$

这与三维库仑问题中 s 态的径向波函数方程相同，因此所求的能级由(36.10)式给出：

$$\varepsilon_n=-me^4/2\hbar^2n, \tag{10}$$

其中 $n=1,2,3,\cdots$，此式也只有对数准确性．下一级改正项与主项相比将是很小的，比值只有 $1/\log(a_B/a_H)$．

(9)式只给出了 $z>0$ 的波函数．它可延拓到 $z<0$ 的区域内成为 $\chi(-z)=\chi(z)$ 或者 $\chi(-z)=-\chi(z)$．在这种近似下，能级(10)因而是双重简并的．但在对 (a_H/a_B) 而言的更高次近似中，双重简并被解除．

§113 磁场中的原子

我们来考虑处于均匀磁场 $\mathbf{H}$ 中的一个原子．它的哈密顿算符是

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\sum_a\left[\hat{\mathbf{p}}_a+\frac{|e|}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_a)\right]^2+U+\frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \tag{113.1}$$

式中对所有的电子(电子的电荷写成 $-|e|$)求和，U 是电子之间以及和核的相互作用能量，$\hat{\mathbf{S}}=\sum\hat{\mathbf{s}}_a$ 是原子的总(电子)自旋算符．

如果磁场矢势取(111.7)式，则已指出，此时算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 和 $\mathbf{A}$ 对易．展开(113.1)中的方括号并用 $\hat{H}_0$ 代表没有磁场时的原子哈密顿量，我们得

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\frac{|e|}{mc}\sum_a\mathbf{A}_a\cdot\hat{\mathbf{p}}_a+\frac{e^2}{2mc^2}\sum_a\mathbf{A}_a^2+\frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{S}},$$

把(111.7)的 $\mathbf{A}$ 代入，得

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\frac{|e|}{mc}\mathbf{H}\cdot\sum_a\mathbf{r}_a\times\hat{\mathbf{p}}_a+\frac{e^2}{8mc^2}\sum_a(\mathbf{H}\times\mathbf{r}_a)^2+\frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{S}}.$$

但 $\mathbf{r}_a\times\hat{\mathbf{p}}_a$ 就是电子的轨道角动量算符，对所有电子求和后给出了原子的总轨道角动量算符 $\hbar\hat{\mathbf{L}}$. 故

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\mu_B(\hat{\mathbf{L}}+2\hat{\mathbf{S}})\cdot\mathbf{H}+\frac{e^2}{8mc^2}\sum_a(\mathbf{H}\times\mathbf{r}_a)^2, \tag{113.2}$$

μ_B 是玻尔磁子. 算符

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{原子}=-\mu_B(\hat{\mathbf{L}}+2\hat{\mathbf{S}}) \tag{113.3}$$

可以看作原子的“内禀”磁矩算符，它在没有磁场时也为原子所具有.

外磁场分裂了原子的能级并且解除了对总角动量方向的简并性(塞曼效应). 我们来求原子能级的分裂值，该能级的 J, L 和 S 等量子数具有定值(亦即假定能级属于 LS 耦合情形，见 § 72).

我们将假定磁场很弱，以致 μ_BH 比原子的能级间距包括精细结构间距在内要小得多. 此时(113.2) 中的第二和第三项可看作微扰，未微扰能级就是多重项的各个成分. 一级近似中可以略去第三项，因与第二项的线性项相比它是场的二次项.

在这种近似下，能量分裂值 ΔE 是由微扰项对总角动量沿磁场方向分量具有定值的那些(未微扰)态求平均值得到的. 取磁场方向为 z 轴，我们有

$$\Delta E=\mu_BH(\bar{L}_z+2\bar{S}_z)=\mu_BH(\bar{J}_z+\bar{S}_z). \tag{113.4}$$

平均值 $\bar{J}_z$ 正好等于所给本征值 $J_z=M_J$. 平均值 $\bar{S}_z$ 可用分步平均法(参考 § 72)求出. 作法如下.

算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 先对 S、L 和 J 值固定但 M_J 值不固定的原子态求平均. 平均以后的算符 $\bar{\hat{\mathbf{S}}}$ 一定和标志自由原子的唯一守恒“矢量”$\hat{\mathbf{J}}$“平行”. 因此可写成

$$\overline{\mathbf{S}}=常数\times\mathbf{J},$$

这个式子是纯约定的，因为 $\mathbf{J}$ 的三个分量不能同时有定值，它的 z 分量可直写成

$$\bar{S}_z = 常数 \times J_z = 常数 \times M_J.$$

前式两边乘以 **J** 后得方程

$$\overline{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{J} = 常数 \times \mathbf{J}^2 = 常数 \times J(J+1).$$

把守恒矢量 **J** 放进平均记号内得 $\overline{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{J} = \overline{\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}}$. 平均值 $\overline{\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}}$ 在 $\mathbf{L}^2$、$\mathbf{S}^2$ 和 $\mathbf{J}^2$ 具有定值的态中等于它的本征值[参考(31.4)式]

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{J} = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]$$

从以上第二式中求出常数代入第一式后，得

$$\bar{S}_z = M_J \mathbf{J}\cdot\mathbf{S}/\mathbf{J}^2. \tag{113.5}$$

汇集以上诸式并代入(113.4)中，得到分裂值的最终表式：

$$\Delta E = \mu_B g M_J / H \tag{113.6}$$

其中的

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{113.7}$$

称为**朗德因子**(Lande' facfor)或**回转磁因子**．无自旋时($S=0$，因而 $J=L$) $g=1$； $L=0$ 时(故 $J=S$) $g=2$①．

(113.6) 式给出了 $2J+1$ 个 $M_J=-J$， $-J+1$， ……J 的不同能量值．因此磁场完全解除了关于角动量方向的能级简并，与电场不同，电场保留 $M_J=\pm|M_J|$ 的两个能级不分裂②(§76)．但是，当 $g=0$ 时，(113.6)描述的线性分裂不再存在，即使 $J\neq0$ 的态如 $^4D_{1/2}$ 就是这样．

我们在 §76 中看到，电场中原子能级的位移和其平均电偶极

---

① 由一般公式(113.6)和(113.7)所描述的分裂通常称为反常塞曼效应．这个不合适的名词的产生是由于电子的自旋未发现以前人们把 (113.6) 中 $g=1$ 的效应看作是正常的．

② §76 中对电场所作的论证对磁场并不成立．原因在于 **H** 是一个轴矢量，因此对包含它的任一平面的反射，**H** 要变号．所以由这个操作所得的两个态分属于不同场中的原子，不是同一场中的原子．

矩之间存在着一定的关系．磁场情形下也有类似的关系．经典理论中，带电粒子系统的势能为$-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}$，$\boldsymbol{\mu}$是该系统的磁矩．量子理论中，要用相应的算符来代替，故系统的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\hat{H}_0-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\mathbf{H}=\hat{H}_0-\hat{\mu}_z H.$$

应用(11.16)式，以场H为参量λ，得磁矩平均值为

$$\overline{\mu}_z=-\partial\Delta E/\partial H, \tag{113.8}$$

其中ΔE是所给原子态的能级位移．把(113.6)代入上式，我们看到，在角动量的z方向投影M_J具有定值的原子态中，该原子沿z方向的平均磁矩为

$$\overline{\mu}_z=-\mu_B g M_J. \tag{113.9}$$

如果原子既无自旋又无轨道角动量($S=L=0$)，不论在一级近似或任一高级近似中，(113.2)式中的第二项不产生能级位移(因为$\mathbf{L}$和$\mathbf{S}$的矩阵元等于零)．在此情形下，整个效应来自(113.2)中的第三项．在微扰论的一级近似中能级位移就等于下列平均值

$$\Delta E=\frac{e^2}{8mc^2}\sum_a\overline{(\mathbf{H}\times\mathbf{r}_a)^2}. \tag{113.10}$$

令$(\mathbf{H}\times\mathbf{r}_a)^2=H^2 r_a^2\sin^2\theta$，$\theta$是$\mathbf{r}_a$和$\mathbf{H}$的夹角，对$\mathbf{r}_a$的各个方向求平均，我们有$\overline{\sin^2\theta}=1-\overline{\cos^2\theta}=2/3$($L=S=0$的状态波函数是球对称的，因此对方向求平均与对距离$r_a$求平均无关)，故

$$\Delta E=\frac{e^2}{12mc^2}H^2\sum_a\overline{r_a^2}. \tag{113.11}$$

由(113.8)算出的磁矩现在和场H成正比（对$L=S=0$的原子，无磁场时当然不会有磁矩)．把它写成χH的形式，我们可把系数χ看作**朗之万公式**(P. Langevin, 1905)所给出的原子磁化率：

$$\chi=-\frac{e^2}{6mc^2}\sum_a\overline{r_a^2}, \tag{113.12}$$

它是负的，亦即原子是抗磁的①.

如果 $J=0$ 但 $S=L\neq0$，场的线性位移还是等于零，可是二级近似中微扰 $-\boldsymbol{\mu}_{at}\cdot\mathbf{H}$ 的二次效应超过了(113.11)的效应②，这是因为根据一般公式(38.10)，能量本征值的微扰论二级改正项是一个求和式，其中各个求和项的分母中含有未微扰能级的差，目前情形下它们是能级的精细结构间距，都是一些小量．我们已在§38中指出，二级近似的基态能级改正项永远是负的．因此基态中的磁矩永远是正的，亦即 $J=0$，$L=S\neq0$ 的基态原子是顺磁的.

强磁场中，$\mu_0 H$ 差不多等于或大于精细结构间距，能级的分裂情况与(113.6)和(113.7)预言的不同，这种现象称为**帕邢-巴克效应**(Paschen-Back effect).

当塞曼分裂远大于精细结构间距但仍小于不同多重项之间的间距时，能级分裂值的计算是很简单的（和以前一样可以证明，哈密顿算符(113.2)中的第三项与第二项相比仍可略去）．换句话说，此时磁场中的能量远超过自旋-轨道作用③．因此可在一级近似中略去自旋-轨道作用．轨道角动量的投影 M_L 和自旋的投影 M_S 就和总角动量的投影一样都成为守恒量，故分裂值由下式给出：

$$\Delta E=\mu_B H(M_L+2M_S). \tag{113.13}$$

多重项分裂是迭加在磁场分裂上的．它是由(72.4)的 $A\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ 算符对具有给定 M_L, M_S 值的态求平均后确定的（我们考虑的是

---

① 托马斯-费密模型不能用来计算电子离核的距离的均方值，尽管托马斯-费密密度为 $n(r)$ 的积分式 $\int nr^2dr$ 是收敛的，但收敛太慢，结果与实验相差较远.

② $S=L\neq0$ 时，对于 $S, L, J\to S, L, J\pm1$ 的跃迁，其非对角跃迁矩阵元 L_z, S_z 一般讲来不等于零.

③ 对于中间情形，当磁场效应和自旋-轨道作用差不多大小的时候，能级分裂的一般表式无法算出．$S=\frac{1}{2}$ 时的计算见后面的例题1.

自旋-轨道作用引起的多重项分裂). 给定了角动量的一个分量值，其它两个分量的平均值就都等于零. 从而$\overline{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}=M_LM_S$, 因此下一级近似中的能级公式为

$$\Delta E=\mu_B H(M_L+2M_S)+AM_LM_S. \tag{113.14}$$

计算任意耦合型式(不是 LS 耦合)下的塞曼效应是不可能的. 我们只能说，这种分裂(在弱场中)和场H成线性关系并与总角动量分量 M_J 成正比, 亦即是下列形式:

$$\Delta E=\mu_B g_{nJ}HM_J, \tag{113.15}$$

式中的 g_{nJ} 是标志所考虑谱项的某些系数, n 代表标志该谱项的除 J 以外的所有量子数的集合. 这些系数虽然不能分别算出，但有可能得到一个有关$\sum\limits_n g_{nJ}$ 的实用公式，式中对具有给定电子组态和总角动量的所有可能的原子态求和.

根据定义

$$g_{nJ}M_J=\langle nJM_J|L_z+2S_z|nJM_J\rangle,$$

另一方面, $g_{SLJ}M_J$[其中 g_{SLJ} 是LS 耦合的朗德因子(113.7)]是用不同的波函数完备组算出的下列对角矩阵元:

$$g_{SLJ}M_J=\langle SLJM_J|L_z+2S_z|SLJM_J\rangle.$$

这两组波函数可通过线性幺正变换相互得到，但是这种变换不改变对角矩阵元之和(§12). 因此有

$$\sum_n g_{nJ}M_J=\sum_{S,L}g_{SLJ}M_J.$$

由于 g_{nJ} 和 g_{SLJ} 与 M 无关, 故得

$$\sum_n g_{nJ}=\sum_{S,L}g_{SLJ}, \tag{113.16}$$

式中对所给电子组态中具有给定 J 值的一切可能态求和. 这就是欲求的关系式.

例　　题

1. 求 $S=\frac{1}{2}$ 的谱项在帕邢-巴克效应中的分裂.

解 微扰论中需要同时考虑磁场和自旋轨道作用，即微扰算符为①

$$\hat{V}=A\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}+\mu_B(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)H.$$

作为零级近似的原始波函数，我们取 $L, S=\frac{1}{2}, M_L, M_S$ 具有定值（L 给定，$M_L=-L,\cdots,L$；$M_S=\pm\frac{1}{2}$）的这套波函数．受微扰态中只有 $M\equiv M_J=M_L+M_S$ 是守恒量（$\hat{V}$ 和 $\hat{J}_z$ 对易），因此分裂谱项的各个分量具有确定的 M 值．

$M=\pm\left(L+\frac{1}{2}\right)$ 这两个值每个只能以一种方式出现：即 $|M_LM_S\rangle=\left|L\frac{1}{2}\right\rangle$ 和 $\left|-L,-\frac{1}{2}\right\rangle$．具有这两个 M 值的态，它的能量改正值简单地等于这两个 $|M_LM_S\rangle$ 的对角元 $\langle M_LM_S|V|M_LM_S\rangle$．其余的 M 值每个都能以两种方式出现：即 $\left|M-\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle$ 和 $\left|M+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$．此时对应于每个 M 有两个不同的能量值，它们是由以上两态间的跃迁矩阵元所组成的久期方程确定的．

$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ 的矩阵元可由矩阵 $\langle M_L|\mathbf{L}|M_L'\rangle$ 和 $\langle M_S|\mathbf{S}|M_S'\rangle$ 的直接相乘算出，并且有

$$\langle M_LM_S|\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}|M_LM_S\rangle=M_LM_S$$

$$\left\langle M+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}|\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}|M-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$=\left\langle M-\frac{1}{2},\frac{1}{2}|\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}|M+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$=\frac{1}{2}\sqrt{\left(L+M+\frac{1}{2}\right)\left(L-M+\frac{1}{2}\right)}.$$

---

① 我们没有把正比于 $(\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}})^2$ 的项（自旋-自旋作用）包括在 $\hat{V}$ 内．但应记住，当自旋 $S=\frac{1}{2}$ 时，由于泡利矩阵的特性（见§55），可把 $(\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}})^2$ 化成 $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$，从而包括在所写的 $\hat{V}$ 的表式中．

无磁场时，该谱项是双线，其两成分间的间距为 $\varepsilon=A\left(L+\frac{1}{2}\right)$，见(72.6)。我们取其中的较低能级作为能量的原点。于是在磁场中的能级最终表式为

$$E=\varepsilon\pm\mu_B H(L+1),\quad 对于\ M=\pm\left(L+\frac{1}{2}\right),$$

$$E^{\pm}=\frac{1}{2}\varepsilon+\mu_B HM\pm\left[\frac{1}{4}(\varepsilon^2+\mu_B^2H^2)+\frac{1}{2L+1}\mu_B HM\varepsilon\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$M=L-\frac{1}{2},\cdots,-L+\frac{1}{2}.$$

当 $\mu_B H/\varepsilon\ll1$ 时有

$$E^{+}=\varepsilon+\mu_B HM\frac{2(L+1)}{2L+1},\qquad E^{-}=\mu_B HM\frac{2L}{2L+1},$$

这与(113.6)，(113.7)式一致$\left(令该式中\ S=\frac{1}{2},\ J=L\pm\frac{1}{2}\right)$。当 $\mu_B H/\varepsilon\gg1$ 时，我们有

$$E^{\pm}=\mu_B H\left(M\pm\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2}\varepsilon\pm\frac{M\varepsilon}{2L+1},$$

这与(113.14)式一致。

2. 求情形 a 的双原子分子谱项的塞曼分裂。

解 核运动产生的磁矩远小于电子的磁矩。因此磁场的微扰对分子讲来仍和对多电子系统一样，即可写成和以前一样的形式：$\hat{V}=\mu_B\mathbf{H}\cdot(\hat{\mathbf{L}}+2\hat{\mathbf{S}})$，其中 $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ 是电子的轨道和自旋角动量。

微扰项对电子态求平均，在情形 a 时可得

$$\mu_B Hn_z(\Lambda+2\Sigma)=\mu_B Hn_z(2\Omega-\Lambda).$$

n_z 对分子转动的平均值等于下列对角元

$$\langle JM|n_z|JM\rangle=\frac{\Omega M}{J(J+1)},$$

其中 $M\equiv M_J$，这个矩阵元是从(87.4)的约化矩阵元算出的，该式中的 K 和 Λ 改成 J 和 Ω。故所求的分裂值为

$$\Delta E=\mu_B HM\frac{\Omega(2\Omega-\Lambda)}{J(J+1)}.$$

3. 同题 2，但为情形 b。

解 确定所求分裂值的对角元 $\langle\Lambda KJ|V|\Lambda KJ\rangle$ 可用 § 87 给出的一般

规则算出. 但它也可用以下更简明的办法算出. 微扰算符对轨道和电子态求平均,可得

$$\mu_B H(\Lambda n_z + 2\hat{S}_z)$$

(自旋算符在这个平均中不受影响), 然后, 我们对分子的转动求平均; n_z 的平均值由(87.4)式给出,从而得

$$\mu_B H\left[\frac{\Lambda^2}{K(K+1)}\hat{K}_z + 2\hat{S}_z\right]$$

最后,我们对自旋波函数求平均. 经过整个平均后, 各矢量的平均值必须平行于总角动量 **J**,它是唯一的守恒矢量. 因此得[参考(113.5)]

$$\frac{\mu_B H}{J(J+1)}\left[\frac{\Lambda^2}{K(K+1)}\mathbf{K}\cdot\mathbf{J} + 2\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}\right]M$$

$(M\equiv M_J)$, 最后是

$$\Delta E = \frac{\mu_B}{J(J+1)}\left\{\frac{\Lambda^2}{2K(K+1)}[J(J+1)+K(K+1)\right.$$

$$\left. -S(S+1)] + [J(J+1) - K(K+1) + S(S+1)]\right\}HM.$$

4. 一个抗磁性原子处于外磁场中,求原子中心处的感生磁场强度.

解 对于 $S=L=0$,哈密顿量中不含场的线性微扰项, 因此原子波函数不含磁场的一级改正项, 外磁场感生的原子中的电流变化 $\mathbf{j}'$ 只是来自(仍为 H 的一级近似)电子速度算符的附加项 $(|e|/mc)\mathbf{A}$. 因此有①

$$\mathbf{j}' = -\rho\frac{e^2}{mc}\mathbf{A} = -\rho\frac{e^2}{2mc}\mathbf{H}\times\mathbf{r} \tag{1}$$

式中 ρ 是原子中的电子密度. 这个附加电流在原子中心处产生的磁场为

$$\mathbf{H}_{\text{ind}} = -\frac{1}{c}\int\frac{\mathbf{j}'\times\mathbf{r}}{r^3}dV,$$

参考(121.8). 把(1)式代入并在积分号内对 $\mathbf{r}$ 的方向求平均,得

$$\mathbf{H}_{\text{ind}} = -\frac{e^2}{3mc^2}\mathbf{H}\int\frac{\rho}{r}dr = \frac{e}{3mc^2}\varphi_e(0)\mathbf{H}, \tag{2}$$

$\varphi_e(0)$ 是原子的电子壳层在其中心处的电势.

在托马斯-费密模型中, $\varphi_e(0) = -1.80Z^{4/3}me^3/\hbar^2$[见(70.8)]故

$$\mathbf{H}_{\text{ind}} = -0.60\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 Z^{4/3}\mathbf{H} = -3.2\times10^{-5}Z^{4/3}\mathbf{H}.$$

① 此式相当于原子的电子壳层绕外磁场方向的拉莫尔进动: 见《场论》§45.

§114 可变磁场中的自旋

我们来考虑一个具有磁矩的电中性粒子，处于一个均匀的但随时间变化的磁场中. 它可以是一个基本粒子(中子)，也可以是一个复合粒子(原子). 假定磁场很弱，粒子在该场中的磁能小于该粒子的能级间距. 我们就可研究粒子的整体运动，它的内态已被给定.

设$\hat{\mathbf{s}}$为该粒子的"内禀"角动量算符——基本粒子的自旋或者是原子的总角动量 J. 磁矩算符可表成 (111.1) 的形式. 中性粒子整体运动的哈密顿量可写成

$$\hat{H}=-\frac{\mu}{s}\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{H}. \tag{114.1}$$

我们只写出了依赖于自旋的那一部分哈密顿量.

在一均匀场中，这个算符不显含坐标①. 粒子波函数因而分解成为坐标函数和自旋函数的乘积. 前者不过是自由运动的波函数，以后我们仅对其自旋部分感兴趣. 我们将证明，角动量 s 为任意的一个粒子的问题，可以化成较简单的自旋为$\frac{1}{2}$的一个粒子运动的问题(E. Majorana). 为此只需应用§57 中早已用过的方法，即把自旋为 s 的一个粒子形式上换成 $2s$ 个自旋为$\frac{1}{2}$的"粒子". 算符$\hat{\mathbf{s}}$则表成这些"粒子"的自旋算符之和 $\sum\hat{\mathbf{s}}_a$，波函数则表成 $2s$ 个 1 秩旋量的乘积，哈密顿算符 (114.1) 则分解成为 $2s$ 个独立的哈密顿算符:

---

① 这些说法也能用到在非均匀磁场中运动的任一粒子(带电或不带电)，只要它的运动可以看作是准经典的. 随粒子的轨道运动变化的磁场，就可以简单地看成时间的函数，我们也能用同样的方程描述自旋波函数的变化.

$$\hat{H}=\sum_a \hat{H}_a, \quad \hat{H}_a=-\frac{\mu}{s}\mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{s}}_a, \tag{114.2}$$

因此 $2s$ 个“粒子”中每个粒子的运动都能相互独立地确定．当我们这样做了以后，就只需重新引进任一 $2s$ 秩对称旋量的各个分量，来代替 $2s$ 个 1 秩旋量各个分量的连乘积．

例　题

1. 求均匀磁场中自旋为$\frac{1}{2}$的一个中性粒子的自旋波函数，该磁场方向恒定但其绝对值按 $H=H(t)$的任意规律变化.

解 波函数是一个旋量 ψ^ν，它满足波动方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^\nu=-2\mu\mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{s}}\psi^\nu \tag{1}$$

取磁场方向为 z 轴，把上式写成旋量的分量式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^1=-\mu H\psi^1,\qquad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^2=\mu H\psi^2,$$

得

$$\psi^1=c_1\exp\left(\frac{i\mu}{\hbar}\int Hdt\right),\qquad \psi^2=c_2\exp\left(\frac{-i\mu}{\hbar}\int Hdt\right).$$

常数 c_1, c_2 必须从初始条件和归一化条件$|\psi^1|^2+|\psi^2|^2=1$求出.

2. 同题1，但磁场的绝对值恒定，它的方向以匀角速ω绕 z 轴旋转并和z轴夹θ角.

解 该磁场具有分量

$$H_x=H\sin\theta\cos\omega t,\qquad H_y=H\sin\theta\sin\omega t,\qquad H_z=H\cos\theta,$$

按(1)得方程

$$\dot{\psi}^1=i\omega_H(\psi^1\cos\theta+\psi^2e^{-i\omega t}\sin\theta),$$

$$\dot{\psi}^2=i\omega_H(\psi^1e^{i\omega t}\sin\theta-\psi^2\cos\theta)$$

其中 $\omega_H=\mu H/\hbar$. 作替换 $\psi^1=e^{-i\omega t/2}\varphi^1$，$\psi^2=e^{i\omega t/2}\varphi^2$，上列方程组就化成常系数线性方程组，解出后得

$$\psi^1=e^{-i\omega t/2}(c_1e^{i\Omega t/2}+c_2e^{-i\Omega t/2}),$$

$$\psi^2=2\omega_He^{i\omega t/2}\sin\theta\left[\frac{c_1}{\Omega+\omega+2\omega_H\cos\theta}e^{i\Omega t/2}-\frac{c_2}{\Omega-\omega-2\omega_H\cos\theta}e^{-i\Omega t/2}\right],$$

其中

$$\Omega=[(\omega+2\omega_H\cos\theta)^2+4\omega_H^2\sin^2\theta]^{1/2}.$$

§115　磁场中的流密度

现在来推导在磁场中运动的带电粒子的流密度的量子力学表

达式.

我们从下式出发①:

$$\delta H=-\frac{1}{c}\int\mathbf{j}\cdot\delta\mathbf{A}dV, \tag{115.1}$$

此式确定了矢势变化时具有空间电荷分布的哈密顿函数的变化②. 量子力学中此式必须应用于带电粒子哈密顿量的平均值:

$$\overline{H}=\int\Psi^*[(\hat{\mathbf{p}}-e\mathbf{A}/c)^2/2m-(\mu/s)\mathbf{H}\cdot\hat{\mathbf{s}}]\Psi dV. \tag{115.2}$$

对上式进行变分, 并注意 $\delta\mathbf{H}=\mathbf{curl}\,\delta\mathbf{A}$, 得

$$\delta\overline{H}=\int\Psi^*[-\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{p}}\cdot\delta\mathbf{A}+\delta\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}})+\frac{e^2}{mc^2}\mathbf{A}\cdot\delta\mathbf{A}]\Psi dV$$
$$-\frac{\mu}{s}\int\mathbf{curl}\,\delta\mathbf{A}\cdot\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi dV. \tag{115.3}$$

$\mathbf{p}\cdot\delta\mathbf{A}$ 项可用分部积分变成

$$\int\Psi^*\hat{\mathbf{p}}\cdot\delta\mathbf{A}\Psi dV=-i\hbar\int\Psi^*\nabla(\delta\mathbf{A}\cdot\Psi)dV$$
$$=i\hbar\int\delta\mathbf{A}\cdot\Psi\nabla\Psi^*dV$$

(无穷远处的面积分照例等于零). 利用矢量分析中熟知的公式

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{curl}\,\mathbf{b}=-\mathbf{div}(\mathbf{a}\times\mathbf{b})+\mathbf{b}\cdot\mathbf{curl}\,\mathbf{a},$$

对(115.3)中的最后一项进行分部积分. **div**项的积分等于零, 故得

① 本节中的 $\mathbf{j}$ 代表电流密度, 亦即粒子的通量密度乘以粒子电荷 e.

② 磁场中一个电荷的拉格朗日函数中含有一项 $\frac{e}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}$, 如果电荷具有空间分布, 则此项为 $\frac{1}{c}\int\mathbf{j}\cdot\mathbf{A}dV$.

当 $\mathbf{A}$ 变化时拉氏函数的改变为

$$\delta L=\frac{1}{c}\int\mathbf{j}\cdot\delta\mathbf{A}dV,$$

而哈密顿函数的无限小变化等于拉氏函数的无限小变化再取一个负号(见《力学》, §40).

$$\int\Psi^*\mathbf{s}\Psi\cdot\mathbf{curl}\,\delta\mathbf{A}dV=\int\delta\mathbf{A}\cdot\mathbf{curl}(\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi)dV,$$

最后结果为

$$\delta\bar{H}=-\frac{ie\hbar}{2mc}\int\delta\mathbf{A}\cdot(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi)dV+\frac{e^2}{mc^2}\int\mathbf{A}\cdot\delta\mathbf{A}\Psi\Psi^*dV$$

$$-\frac{\mu}{s}\int\delta\mathbf{A}\cdot\mathbf{curl}(\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi)dV.$$

将此式和(115.1)比较，即得下列流密度表式:

$$\mathbf{j}=\frac{ie\hbar}{2m}[(\nabla\Psi^*)\Psi-\Psi^*\nabla\Psi]-\frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\Psi^*\Psi+\frac{\mu}{s}c\,\mathbf{curl}(\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi) \tag{115.4}$$

要强调的是，这个表式中虽然显含矢势，但 $\mathbf{j}$ 还是单值的. 这可通过直接计算加以验证，只要记得矢势按(111.8)变换的同时波函数应按(111.9)式变换.

也很易验证，流(115.4)和电荷密度 $\rho=e|\Psi|^2$ 确实满足下列连续性方程

$$\partial\rho/\partial t+\mathrm{div}\,\mathbf{j}=0.$$

(115.4)式最后一项给出了粒子磁矩对流密度的贡献. 这就是 $c\,\mathbf{curl}\,\mathbf{m}$，其中

$$\mathbf{m}=\frac{\mu}{s}\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi=\Psi^*\hat{\boldsymbol{\mu}}\Psi, \tag{115.5}$$

这是磁矩的空间密度.

(115.4) 式是流的平均值. 它可看作流密度算符 $\hat{\mathbf{j}}$ 的对角矩阵元. 这个算符可用二次量子化形式最简单地写出来，即把(115.4)中的 Ψ 和 Ψ^* 改成算符 $\hat{\Psi}$ 和 $\hat{\Psi}^+$ (根据一般规则，每项中的 Ψ^+ 应写在 Ψ 的左边). 这个符号的非对角矩阵元也能求出:

$$\mathbf{j}_{nm}=\frac{ie\hbar}{2m}[(\nabla\Psi_n^*)\Psi_m-\Psi_n^*\nabla\Psi_m]-\frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\Psi_n^*\Psi_m$$

$$+\frac{\mu}{s}c\,\mathbf{curl}(\Psi_n^*\hat{\mathbf{s}}\Psi_m). \tag{115.6}$$

第十六章 核结构

§116 同位旋不变性

目前还没有完整的**核力**理论，核力是作用在核粒子(**核子**)之间并把它们束缚在原子核内的一种力．由于还没有一个完整的核力理论，所以对核力的描述在更大程度上需要依靠实验．

有两种粒子是核子，两者的主要区别在于它们的电性．质子(p)具有正电荷，而中子(n)是电中性的．它们的自旋都是$\frac{1}{2}$，质量几乎相等（分别为 1836.1 和 1838.6 电子质量）．这种相似性不是偶然的，撇开电性的差别，质子和中子是两个极为相似的粒子，这种相似性在本质上具有重要的意义．

业已发现，除了较弱的电力外，两个质子间的相互作用力非常相似于两个中子间的相互作用力，这称为核力的**电荷对称性**[①]．

在保持这种对称性的范围内，我们可以说，双质子(pp)系统和双中子(nn)系统具有性质上相同的态．当然，在这里重要的是，质子和中子服从同一种统计(即费米统计)，因此 pp 和 nn 系统只允许有波函数 $\psi(\boldsymbol{r}_1, \sigma_1; \boldsymbol{r}_2, \sigma_2)$ 对称性相同的态，即对粒子坐标和自旋的同时交换保持反对称性的那种态．

可是，电荷对称性不过是质子和中子间更深入的物理相似性即所谓**同位旋不变性**[②] 的表现之一．这个性质不但导致 pp 和 nn

① 它特别是表现在镜核性质(结合能，能谱等等)的相似性方面．一对镜核是指质子数和中子数相互对换的两个核．

② 同位旋不变性，英文为 isotopic invariance，也有称为isobaric invariance．

系统（可通过所有质子与所有中子的对换而相互得到）的相似性，而且还导致由不同粒子组成的 pn 系统与以上两个系统的相似性，当然，它们不可能是完全的相似，因为 pn 系统中的粒子并不全同，它的态肯定不限于波函数为反对称的态．但是我们发现，在 pn 系统的各种可能态中有些态在性质上和两个全同核子系统的态差不多精确相同①．这些态当然是由反对称波函数描写的（pn 系统剩下的态由对称波函数所描写，在 pp 和 nn 系统中并不存在）．

同位旋不变性和电荷对称性一样，仅当略去电磁作用后才能成立．同位旋不变性为什么只是近似正确的另一个理由是，中子和质子间存在着很小的质量差别；如果中子和质子间真是精确对称的，它们的质量当然也应等同②．

有一种方便的表述方式可以用来描述同位旋不变性．它是根据下列事实自然地得到的，即同位不变性相当于把核子系统的态按其坐标-自旋波函数 ψ 的对称性进行分类的可能性，而与所述及的核子类型无关，因此在所找的表述方式中，我们一定有可能定义一个描述系统状态的新量子数，用以唯一地确定函数 ψ 的对称性．与此类似的一种情况，我们早已在粒子自旋为$\frac{1}{2}$的多粒子系统中碰到过．我们在 §63 中看到，如果指定了这个系统的总自旋 S，则其坐标波函数 ϕ 的对称性就被唯一地确定，而不管每个粒子的自旋分量 σ 究竟取 $\pm\frac{1}{2}$ 中的哪个值．

因此在对同位旋不变性进行形式上的描述时，我们就有理由把中子和质子看作同一个粒子（核子）的两个不同"电荷态"，它们

---

① 这可根据 pp 散射和 pn 散射的实验数据分析中得出（G. Breit, E. U. Condon and R. D. Present 1936）．

② 实际上，中子和质子间的这个质量差别很可能还是由电磁原因造成的．

的区别在于一个新矢量 $\boldsymbol{\tau}$ 的分量具有不同的值，这个新矢量 $\boldsymbol{\tau}$ 在形式上与自旋为$\frac{1}{2}$的自旋矢量具有完全类似的性质．这个新量通常称为**同位自旋**或**同位旋**①，它是"同位旋空间"ξ, η, ζ（当然它和实际空间毫无关系）中的一个矢量．

一个核子的同位旋的 ζ 轴分量只能取 $\tau_\zeta=\pm\frac{1}{2}$两个值．$+\frac{1}{2}$值被任意地指定给质子，$-\frac{1}{2}$值则指定给中子②．几个核子的同位旋可按通常自旋的相加法则相加成为系统的总同位旋．系统总同位旋的 ζ 分量等于各个粒子的 τ_ζ 值之和．对于一个质子数为 Z（即原子序数）中子数为N质量数 $A=Z+N$ 的核，我们有

$$T_\zeta=\Sigma\tau_\zeta=\frac{1}{2}(Z-N)=Z-\frac{1}{2}A. \tag{116.1}$$

亦即当核子数固定后，T_ζ 能给出该系统的总电荷．因此 T_ζ 显然是一个严格守恒量，它简单地表达了电荷的守恒．

正如总自旋S确定了自旋波函数的对称性那样，系统总同位旋的绝对值T确定了该系统"电荷部分"波函数 ω 的对称性．从而也确定了坐标-自旋（即通常的）波函数 ψ 的对称性，这是因为核子系统的总波函数（即乘积 $\psi\omega$）必须具备一定的对称性，它和所有的费米子系统一样，对两个粒子的坐标，自旋以及"电荷变量"τ_ζ 的同时对换必须反对称．因此任一核子系统中波函数 ψ 存在着确定的对称性，在上述处理中被表达成为T的守恒性．

我们也可以换一种说法，所谓同位旋不变性，是指系统的性质对同位旋空间中的转动具有不变性．仅仅是 T_ζ 值不同的各个态

① 先由 W. Heisenberg(1932)所采用，并由 B. Cassen 和 E. U. Condon(1936)拿来描写同位旋不变性．

② 文献中也能找到相反的指定．

(T 和其它量子数具有定值)具有相同的性质. 电荷对称性(中子和质子互换后系统性质的不变性)不过是同位旋不变性的一个特例,可以看成是对所有 τ_ζ 的同时变号所具有的不变性, 亦即绕同位旋空间 $\xi\eta$ 平面内的一个轴旋转 180° 所具有的不变性.

根据以上的处理显然可知, 同位旋不变性必然会被库仑作用所破坏,库仑作用与电荷有关,也就是和同位旋的 ζ 分量有关, 故对 $\xi\eta\zeta$ 空间内的转动并不具备不变性.

我们以双核子系统为例,它的总同位旋可取 $T=1$ 和 $T=0$ 两个值. $T=1$ 时 T_ζ 分量的可能值为 $1, 0, -1$. 根据(116.1), 相应的电荷值为 2, 1, 0, 亦即 $T=1$ 的系统可以是 pp, pn 或 nn. $T=1$ 的波函数电荷部分 ω 是对称的(正如对称的自旋波函数对应于自旋 $S=1$ 一样, 参考 § 62). 所以 $T=1$ 的态具有反对称的通常波函数 ψ. $T=0$ 时只能有 $T_\zeta=0$, 相应的波函数 ω 是反对称的; 因此它只和 pn 系统中 ψ 波函数为对称的态有关.

同位旋对应于一个算符 $\hat{\tau}$, 它作用在波函数的电荷变量 τ_ζ 上, 正和自旋算符 $\hat{s}$ 作用在自旋变量 σ 上一样. 鉴于两者在形式上完全类似, $\hat{\tau}_\xi, \hat{\tau}_\eta, \hat{\tau}_\zeta$ 算符和 $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ 算符一样, 由(55.7)式的泡利矩阵给出.

下面来给出这些算符的某些组合形式, 它们具有简单的直观含义. 下列算符

$$\hat{\tau}_+=\hat{\tau}_\xi+i\hat{\tau}_\eta=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

作用在中子波函数上把它变成质子波函数, 作用在质子波函数上则等于零. 同理, 算符

$$\hat{\tau}_-=\hat{\tau}_\xi-i\hat{\tau}_\eta=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

把质子变成中子, 并把中子"消失"掉. 最后, 下列算符

$$\frac{1}{2}+\hat{\tau}_{\zeta}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

使质子波函数不变并把中子波函数消失掉．上式乘 e 后可以称为核子的电荷算符．

现在来证明，两个粒子的对换算符 $\hat{P}$ 可以用它们的同位旋算符 $\hat{\boldsymbol{\tau}}_1$，$\hat{\boldsymbol{\tau}}_2$ 表达出来．根据定义，对换算符作用在双粒子系统波函数 $\psi(\mathbf{r}_1,\sigma_1;\mathbf{r}_2,\sigma_2)$ 上的结果是使这两个粒子的坐标和自旋同时对换，亦即变量 $\mathbf{r}_1,\sigma_1$ 和 $\mathbf{r}_2,\sigma_2$ 对换．这个算符的本征值为 ±1，当它作用在对称的或反对称的 ψ 波函数上时就有

$$\hat{P}\psi_{对称}=\psi_{对称};\quad \hat{P}\psi_{反对称}=-\psi_{反对称}. \tag{116.2}$$

前面已经讲过，$\psi_{对称}$ 和 $\psi_{反对称}$ 分别对应于总同位旋 $T=0$ 和 $T=1$ 的电荷波函数 ω_T．由此可见，为了把 $\hat{P}$ 表成作用于电荷变量上的算符，它就应该具有下列性质

$$\hat{P}\omega_0=\omega_0,\quad \hat{P}\omega_1=-\omega_1. \tag{116.3}$$

这两个条件能被算符 $1-\hat{\mathbf{T}}^2$ 所满足，这是很易看出的，只要注意到 ω_T 是算符 $\hat{\mathbf{T}}^2$ 的本征函数，具有本征值 $T(T+1)$．最后，写出 $\mathbf{T}=\boldsymbol{\tau}_1+\boldsymbol{\tau}_2$ 并且考虑到 $\boldsymbol{\tau}_1^2$ 和 $\boldsymbol{\tau}_2^2$ 都具有定值 $\tau(\tau+1)=\frac{3}{4}$，即得所求的表式①

$$\hat{P}=1-\hat{\mathbf{T}}^2=-\frac{1}{2}-2\hat{\boldsymbol{\tau}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\tau}}_2 \tag{116.4}$$

对于核子系统中各种物理量的矩阵元，存在着一定的同位旋选择定则(L. A. Radicati, 1952)．设 F 为具有相加性的某个量(任意秩张量)，亦即它对于整个系统而言的值等于对各个个别核子而言的值之和．我们把这个量的算符写成

$$\hat{F}=\sum_p\hat{f}_p+\sum_n\hat{f}_n,$$

① 这种形式的算符，已在§62例题中用粒子的通常自旋导出过．

式中分别对该系统内所有的质子和中子求和．这个表式可写成下列等同形式：

$$\hat{F}=\Sigma\left(\frac{1}{2}+\hat{\tau}_{\zeta}\right)\hat{f}_{p}+\Sigma\left(\frac{1}{2}-\hat{\tau}_{\zeta}\right)\hat{f}_{n}$$

$$=\frac{1}{2}\Sigma(\hat{f}_{p}+\hat{f}_{n})+\Sigma(\hat{f}_{p}-\hat{f}_{n})\hat{\tau}_{\zeta}, \tag{116.5}$$

式中每项都是对所有核子（质子和中子）求和．(116.5)中的第一项是标量，第二项是同位旋空间中矢量的 ζ 分量．因此它们对同位旋而言的选择定则，与普通空间中的标量和矢量对轨道角动量而言的选择定则(见 § 29)相同：同位旋标量只允许不改变 T 值的跃迁；同位旋矢量的 ζ 分量只能有 $\Delta T=0$ 或 ±1 的跃迁矩阵元．对于 $T_{\zeta}=0$ 的两个态，也就是对于中子数和质子数相等的系统，不能有 $\Delta T=0$ 的跃迁，这是因为 $\Delta T=0$ 的跃迁矩阵元是和 T_{ζ} 成正比的(见(29.7)式)．

以原子核的偶极矩为例，$\mathbf{f}_p$ 为 $e\mathbf{r}$ 而 $\mathbf{f}_n=0$．(116.5) 中的第一项为

$$\frac{1}{2}e\Sigma\mathbf{r}=\frac{e}{2m}\Sigma m\mathbf{r}.$$

因而和质心的径矢成正比，适当选取原点后可使它等于零．可见核偶极矩可化成同位矢量的 ζ 分量．

§ 117 核　　力

作用于核子之间的核力的主要特征是力程很短：在数量级为 10^{-13} cm 的距离处指数式地衰减．

在非相对论极限下我们可以这样说，核力与核子的速度无关并且有势；核内的核子速度大约是光速的 1/4 (见后)．两核子的相互作用势能 U 不但和距离 r 有关而且相当强烈地和它们的自旋有

关①. U 和 r 的确切关系当然只能由核力理论去确立，至于它和自旋的关系则可根据自旋算符的性质经过简单考虑后得出.

可供我们支配的与相互作用能量 U 有关的矢量一起只有三个，即两核子间的单位径矢量 $\mathbf{n}$，以及两个核子的自旋 $\mathbf{s}_1$ 和 $\mathbf{s}_2$. 根据自旋 $\frac{1}{2}$ 算符的一般性质，它的任意函数可以化成线性函数（§55）. 再考虑到乘积 $\mathbf{n}\cdot\mathbf{s}$ 不是真标量而是赝标量（因为 $\mathbf{n}$ 是极矢量而 $\mathbf{s}$ 是轴矢量）. 于是很明显，从 $\mathbf{n}, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ 三个矢量出发只能构造出两个与自旋呈线性关系的独立标量，即 $(\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2)$ 和 $(\mathbf{n}\cdot\mathbf{s}_1)(\mathbf{n}\cdot\mathbf{s}_2)$②.

从而，两核子的相互作用算符计及对自旋的关系后，可以写成三个独立项之和：

$$\hat{U}_{\text{普通}}=U_1(r)+U_2(r)(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2)+\\+U_3(r)[3(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n})-\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2], \tag{117.1}$$

其中两项与自旋有关，一项无关. 第三项被写成这样的形式，是使它对 $\mathbf{n}$ 的各个方向平均后等于零. 这一项所描述的力通常称为**张量力**.

(117.1)中的下标“普通”表明这个算符不影响核子的电荷态. 实际上还存在着质子变成中子以及中子变成质子的相互作用. 这种“交换”作用的算符与(117.1)不同之处在于还含有(116.4)的粒子对换算符：

$$\hat{U}_{\text{交换}}=\{U_4(r)+U_5(r)(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2)\\+U_6(r)[3(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n})-\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2]\}\hat{P}. \tag{117.2}$$

① 从这一点讲来，粒子作用和电子作用有很大的不同，后者的自旋-自旋作用是纯相对论性的而且(在原子中)很小.

② 这里假定了核力是空间反演不变的，亦即不能含有赝标量；迄今为止没有实验否定这个假设.

总的相互作用算符为

$$\hat{U}=\hat{U}_{\text{普通}}+\hat{U}_{\text{交换}}. \tag{117.3}$$

可见两核子的相互作用要用六个不同的距离函数来描写. 这些项一般讲来都属于同一数量级①.

(117.1)和(117.2)中的自旋算符可以用总自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 表出，把 $\hat{\mathbf{S}}=\hat{\mathbf{s}}_1+\hat{\mathbf{s}}_2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n}=\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n}+\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n}$ 平方起来并利用 $\hat{\mathbf{s}}_1^2=\hat{\mathbf{s}}_2^2=\frac{3}{4}$, $(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n})^2=(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n})^2=\frac{1}{4}$(见(55.10)式)，我们得

$$\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2=\frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{S}}^2-\frac{3}{2}\right),$$

$$(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n})=\frac{1}{2}\left[(\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n})^2-\frac{1}{2}\right]. \tag{117.4}$$

算符 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}$ 对易，因此对于(117.1)和(117.2)中前两项所代表的作用讲来，系统的总自旋矢量是守恒的. 张量作用含有算符 $(\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n})^2$，它和 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 对易但和矢量 $\hat{\mathbf{S}}$ 本身不对易. 结果只有总自旋的绝对值守恒，它的方向不守恒.

双核子系统的总自旋 S 可取 0 和 1，总同位旋 T 也是这样，因此这个系统所有的态可按 S 和 T 值的不同分成四类. 每类的态具有相互作用算符 $A(r)$ (对 $S=0$) 或 $A(r)+B(r)\left[(\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n})^2-\frac{2}{3}\right]$

---

① 还可提一下，依赖于核子速度的相互作用. 在速度的线性近似下，可以用一个具有 $[\varphi_1(r)+\varphi_2(r)\hat{P}](\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}})$ 形式的算符来描写，其中 $\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$ 是两核子相对运动的轨道角动量，$\mathbf{p}$ 是动量，$\mathbf{S}=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2$. 这个算符含有两个 r 的函数. 根据宇称及时间反演不变性，$\mathbf{p}\cdot\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{S}\cdot\mathbf{n}$ 等项被排除.

(对 $S=1$)，可按每类情况由一般表式(117.3)化出(见题 1)①.

S 和 T 给定后，系统的态是按总角动量值 J 和宇称分类的. 我们知道，$T=0$ 和 $T=1$ 分别对应于波函数 ψ 为对称的和反对称的态. 另一方面，S 值确定了波函数对自旋变量的对称性($S=1$ 对称，$S=0$ 反对称). 显然，当 S 和 T 给定以后，波函数对空间变量的对称性(态的宇称)也被确定. 同位旋 $T=0$ 的态只能是偶的三重态($S=1$)或奇的单态($S=0$)；而同位旋 $T=1$ 的态均为奇的三重态或偶的单态.

由于自旋作为矢量并不守恒，轨道角动量一般也不守恒，只有两者之和 $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ 是守恒的. 可是 L 的绝对值也有可能守恒，这是因为给定了 J, S 和宇称(或 J, S 和 T)后，有可能只有一个特定的 L 值可以与之相容(记得双粒子系统的宇称为 $(-1)^L$). 例如 $S=1$, $J=1$ 的奇态只能有 $L=1$，即 $^3P_1$. 在其它情形下，给定了 J, S 和宇称后可以有两个不同的 L 值，因而 L 是不守恒的. 例如 $S=1$, $J=2$ 的奇态可以有 $L=1$ 或 $L=3$，这是一个组合态 $^3P_2+{}^3F_2$.

因此我们得到双核子系统的下列各种可能态(符号 $\pm$ 代表宇称)：

$$T=1:\ {}^3P_0^-,\ {}^3P_1^-,\ ({}^3P_2+{}^3F_2)^-,\ {}^3F_3^-,\ \cdots$$
$$\quad {}^1S_0^+,\ {}^1D_2^+,\ {}^1G_4^+,\ \cdots$$
$$T=0:\ ({}^3S_1+{}^3D_1)^+,\ {}^3D_2^+,\ ({}^3D_3+{}^3G_3)^+,\ \cdots$$
$$\quad {}^1P_1^-,\ {}^1F_3^-,\ \cdots$$

---

① 有关氘核性质的实验表明，$T=0, S=1$ 的核子作用具有强的引力和一个深的"势阱"(张量力的存在使它难于用函数 $A(r)$ 和 $B(r)$ 的性质表达出来). 此外，根据观测到的氘核四极矩的符号，可知这个态的张量力中 $B(r)$ 的系数是负的. 根据核子散射实验结果，可知 $T=1, S=0$ 的作用也是引力作用，但比较弱，特别是不能形成双粒子的稳定系统.

核力一般讲来并不是相加性的．这就是说，两个以上核子所组成的系统中，它的核力作用并不等于其中所有各对粒子的核力作用之和．然而，与二体作用相比较，三体作用和多体作用看来并不重要，因此在讨论复杂核的性质时，在很大程度上我们仍可以二体作用的性质为基础．

原子核实验结果表明，当粒子数 A 增大时，核子系统开始类似于宏观的"核物质"，它的体积和能量都与 A 成正比地增长（不计质子间库仑作用以及核的自由表面所产生的那些效应）．产生这种现象的核力性质称为**饱和性**．

饱和性的存在使核子的二体作用函数 U_1，…，U_6 受到一定的限制．假定所有粒子都集中在核力作用半径那样大小的一个体积内，使得每对粒子间都有相互作用存在．如果有这样一种核子组态（以及这样一些自旋取向）其中每对间的作用力都是吸引力，那么这个系统的势能是负的并且与 A^2 成正比，其动能是正的并且和 $A^{5/3}$ 成正比（A 的较小幂次）①．显然，在这种条件下会有足够多的核子集中到一个与 A 无关的小体积中去，即不能形成核物质．由此可见，核力饱和性可以表成这样的条件：与 A^2 成正比的负作用能量的那些组态都不存在（见题 2）．

核物质体积与其粒子数的正比性可用下式表出：

$$R = r_0 A^{1/3}. \tag{117.5}$$

上式给出了核半径 R 和核中粒子数 A 的关系．实验结果（电子和核的散射）给出 $r_0 = 1.1\times10^{-13}\,\mathrm{cm}$．

我们可求出核物质中核子动量的极限值（参考§70）．物理空间单位体积内动量为 $p\leqslant p_0$ 的粒子所占的相空间体积为 $4\pi p_0^3/3$，

① 集中于某一给定体积内的粒子其密度 n 与粒子数 A 成正比，每个粒子的动能与 $n^{2/3}$ 成正比（参考(70.1)），故总动能～$A\cdot A^{2/3}$．

除以$(2\pi\hbar)^3$后即得“相格”数，每格中可以同时具有两个质子和两个中子．令中子数等于质子数，我们得 $4(4\pi/3)(p_0/2\pi\hbar)^3=A/V$，$V$ 是原子核体积．把(117.5)代入得

$$p_0=\left(\frac{3\pi^2A}{2V}\right)^{\frac{1}{3}}\hbar=(9\pi)^{1/3}\frac{\hbar}{2r_0}$$
$$=1.4\times10^{-14}\,\mathrm{g\cdot cm/s}.$$

相应的动能 $p_0^2/2m_p\sim40\,\mathrm{MeV}$($m_p$ 为核子质量)，而速度为

$$p_0/m_p\approx c/4.$$

例　　题

1．对 S、T 具有定值的各种双核子态，求其相互作用算符．

解　根据一般表式(117.1)—(117.3)，应用(116.3)和(117.4)，得所求的 $\hat{U}_{ST}$ 算符：

$$\hat{U}_{00}=U_1-\frac{3}{4}U_2+U_4-\frac{3}{4}U_5,$$

$$\hat{U}_{01}=U_1-\frac{3}{4}U_2-U_4+\frac{3}{4}U_5,$$

$$\hat{U}_{10}=U_1+\frac{1}{4}U_2+U_4+\frac{1}{4}U_5+\frac{1}{2}(U_3+U_6)\,[3(\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n})^2-2],$$

$$\hat{U}_{11}=U_1+\frac{1}{4}U_2-U_4-\frac{1}{4}U_5+\frac{1}{2}(U_3-U_6)[3(\hat{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{n})^2-2].$$

2．求核力饱和性的条件，假定张量力不存在，其它各型的力假定具有相等的作用半径．

解　对核子数为 A 的系统，考虑几种极端情形的态(其它各种情形都介于其间)．写出这个系统中一个“平均”核子对的相互作用能为正的各种条件．

假定原子核的总自旋和总同位旋都呈极大值：$S_{核}=T_{核}=\frac{1}{2}A$(当系统中的粒子都是质子而且它们的自旋都平行时)．则每对核子具有 $S=T=1$，要写出的条件为

$$U_{11}>0. \tag{1}$$

其次，设 $T_{核}=\frac{1}{2}A, S_{核}=0$. 则每对核子的 $T=1$，每个粒子的 s_z 平均值为零．后者表明核子的 $s_z=\frac{1}{2}$ 和 $s_z=-\frac{1}{2}$ 是等几率的．在这些条件下，一对核子处于 $S=0$ 态或 $S=1$ 态的几率分别为 1/4 和 3/4 (与 S_z 值的个数 $2S+1$ 成正比)．因此核子对平均能量为正的条件为

$$\frac{1}{4}U_{01}+\frac{3}{4}U_{11}>0. \tag{2}$$

同样地，讨论 $T_{核}=0, \quad S_{核}=\frac{1}{2}A$ 的态，得条件

$$\frac{1}{4}U_{10}+\frac{3}{4}U_{11}>0. \tag{3}$$

在 $T_{核}=S_{核}=0$ 的那些态中，核子对具有 $S=T=1$ 的几率为 $3/4\times3/4$，具有 $T=1, S=0$ 的几率为 $3/4\times1/4$，以此类推．从而得条件

$$\frac{9}{16}U_{11}+\frac{3}{16}(U_{10}+U_{01})+\frac{1}{16}U_{00}>0. \tag{4}$$

最后，设系统由 $\frac{1}{2}A$ 个质子和 $\frac{1}{2}A$ 个中子所组成，所有质子的自旋平行并和所有中子的自旋反平行．单个核子为 $p\left(\tau_\zeta=\frac{1}{2}\right)$ 或 $n\left(\tau_\zeta=-\frac{1}{2}\right)$ 的几率相等，核子对具有 $T=0$ 的几率为 1/4．由于这一对核子中一个是 p 另一个是 n，故 $S_z=0$．这个 S_z 值以相等的几率来自 $S=0$ 或 $S=1$ 的态．因此核子对处于 $T=0, S=0$ 态和 $T=0, S=1$ 态的几率都等于 $1/4\times1/2=1/8$. $T=1, S=0$ 的态也有这样的几率，剩下 5/8 的几率就属于 $T=S=1$ 的态．因而得条件

$$\frac{1}{8}(U_{00}+U_{01}+U_{10})+\frac{5}{8}U_{11}>0. \tag{5}$$

不等式(1)—(5)构成核力饱和性所需的条件.

§118 壳层模型

原子核的许多性质可用**壳层模型**很好地描述，它和原子的电子壳层结构基本上类似．这个模型中，原子核内的每个核子可以看作是在所有其余核子所组成的自洽场中运动：由于核力的作用

范围很小，这个场一超出核"表面"所围的体积就很快地衰减．与此相应，整个原子核的态可用指定各个单核子态的办法来描写．

自洽场是球对称的，对称中心当然就是原子核的质心，这样一来，就产生了下列困难．在自洽场法中，系统的波函数是由单核子波函数的乘积（或适当对称化后的乘积之和）构成的，可是这样的函数无法保持质心不动①：由这种函数算出的质心平均速度虽然等于零，但速度值本身的几率并不等于零．

当我们用自洽场法的波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_A)$ 计算任一物理量时，可以采用先消除质心运动的办法来避免这一困难．设 $f(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)$ 为某一物理量，它是核子坐标和动量的函数．当用函数组 ψ 计算它的矩阵元时，我们必须在不改变 $\psi(\boldsymbol{r}_i)$ 的情况下把函数 f 中的宗量改为

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i - \mathbf{R}, \qquad \mathbf{p}_i \to \mathbf{p}_i - \frac{1}{A}\mathbf{P}. \tag{118.1}$$

式中 $\mathbf{R}$ 是原子核质心的径矢，A 是核内粒子数，$\mathbf{P}$ 是整体运动的动量．(118.1)中的第二项相当于从核子速度 $\mathbf{v}_i$ 中减去质心速度 $\mathbf{V}$，$\mathbf{P}$ 和 $\mathbf{V}$ 的关系为 $\mathbf{P} = Am_p\mathbf{V}$ (S. Gartenhaus and C. Schwartz, 1957)．

例如原子核偶极矩算符为 $\mathbf{d} = e\Sigma\mathbf{r}_p$，式中对核内所有质子求和．用自洽场法算其矩阵元时，这个算符必须改成 $e\Sigma(\mathbf{r}_p - \mathbf{R})$．原子核的质心坐标为

$$\mathbf{R} = \frac{1}{A}\left(\sum_p \mathbf{r}_p + \sum_n \mathbf{r}_n\right),$$

式中对所有质子和中子求和．由于核内质子数为 Z，偶极矩算符

① 对于原子中的电子不会产生这种困难，因为它的质心和不动的原子核位置重合，必然是静止的．

最后改成

$$e\sum_p \mathbf{r}_p \to e\left(1-\frac{Z}{A}\right)\sum_p \mathbf{r}_p - e\frac{Z}{A}\sum_n \mathbf{r}_n, \tag{118.2}$$

上式中的质子具有“有效电荷” $e(1-Z/A)$，中子具有“电荷” $-eZ/A$. 由(118.2)知，偶极矩改正项的相对数量级为1. 不难求出，磁矩和更高级电多极矩改正项的相对数量级为 $1/A$.

非相对论近似中，核子和自洽场的相互作用与该核子的自旋无关；这种关系只能和 $\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{n}$ 成正比，$\mathbf{n}$ 是沿核子径矢 $\mathbf{r}$ 的单位矢量，这个乘积是一个赝标量而不是真标量.

但当计及依赖于粒子速度的相对论项以后，核子能量就会依赖于自旋. 其中的最大项与速度成正比. 从 $\mathbf{s}$, $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{v}$ 三个矢量出发可组成一个真标量 $\mathbf{n}\times\mathbf{v}\cdot\mathbf{s}$，因此原子核内核子的自旋-轨道耦合算符为

$$\hat{V}_{sl} = -\varphi(r)\mathbf{n}\times\hat{\mathbf{v}}\cdot\hat{\mathbf{s}}, \tag{118.3}$$

$\varphi(r)$是 r 的某个函数，见§117第三个附注. 由于 $m_p\mathbf{r}\times\mathbf{v}$ 是粒子的轨道角动量 $\hbar\mathbf{l}$，(118.3)也可写成

$$\hat{V}_{sl} = -f(r)\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}, \tag{118.4}$$

其中 $f=\hbar\varphi/rm_p$. 应该强调这个作用是 v/c 的一级效应，而原子中电子的自旋-轨道耦合是二级效应(§72)，这个差别是由于核力即使在非相对论近似中也依赖于自旋，而电子的非相对论相互作用(库仑力)是与自旋无关的.

自旋-轨道作用能量主要集中在原子核表面附近，亦即函数 $f(r)$在核内衰减. 这是因为这种作用在无限的核物质中根本不会存在，只要考虑到此时的系统是均匀的，显然不再存在某种优先的 $\mathbf{n}$ 方向.

作用项(118.4)把轨道角动量为 l 的核子能级分裂成为角动

量 $j=l\pm\frac{1}{2}$的两个能级.

由于(按(31.3)式)

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{l}\cdot\mathbf{s}&=\frac{1}{2}l, & j&=l+\frac{1}{2}\\ &=-\frac{1}{2}(l+1), & j&=l-\frac{1}{2}\end{aligned}\right\}, \tag{118.5}$$

分裂量为

$$\Delta E=E_{l-\frac{1}{2}}-E_{l+\frac{1}{2}}=\overline{f(r)}\left(l+\frac{1}{2}\right). \tag{118.6}$$

实验表明, $j=l+\frac{1}{2}$的能级($\mathbf{l}$ 和 $\mathbf{s}$ 平行)低于 $j=l-\frac{1}{2}$的能级, 这意味着 $f(r)>0$.

原子核中核子的自旋-轨道耦合要比该核子与自洽场的作用弱, 但是一般讲来它要比原子核内两个核子的直接作用能量来得大,因后一种作用随着原子量的增加而更快地衰减.

各种相互作用能的上述大小关系,使核能级必须按 jj 耦合分类:各个核子的自旋和轨道角动量相加成为总角动量 $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$, 由于 $\mathbf{l}$ 和 $\mathbf{s}$ 间的关系不受粒子间直接作用的影响 (M. Göppert-Mayer, 1949; O. Haxel, J. H. D. Jensen and H. E. Suess, 1949) $\mathbf{j}$ 具有定值①. 随后单个核子的 $\mathbf{j}$ 相加成为原子核的总角动量 $\mathbf{J}$($\mathbf{J}$ 通常简称为**核自旋**,犹如把原子核当作一个基本粒子). 从这方面看来,核能级的分类与原子能级根本不同: 在原子的电子壳层中,相对论性的自旋-轨道耦合一般地小于直接的电作用和交换作用,故其能级分类通常以 LS 耦合为基础.

原子核中每个核子的态由它的角动量 j 和它的宇称来描写. 尽管矢量 $\mathbf{l}$ 和 $\mathbf{s}$ 并不分别守恒, 可是核子轨道角动量的绝对值可

① 只有对最轻的原子核,耦合才接近于 LS.

以具有定值．因为角动量 j 可以来自 $l=j-\frac{1}{2}$的态或者来自$l=j+\frac{1}{2}$的态，对于给定的 j(半整数)，这两个态具有不同的宇称 $(-1)^l$，所以当 j 和宇称都确定后，量子数 l 也就被确定了．

具有给定 l 和 j 值的各个核子态习惯上按"主量子数" n 编号(按能量的递增次序)，n 从 1 开始取整数值①．各种态记作 $1s_{\frac{1}{2}}$，$1p_{\frac{1}{2}}$，$1p_{\frac{3}{2}}$，等等．其中字母前的数字为主量子数，字母 s，p，d，… 按例代表 l 值，下标为 j 值．具有给定 n, l, j 值的一个态中可以同时具有不超过 $2j+1$ 个的中子和不超过 $2j+1$ 个的质子．

整个核的态(组态为给定)按惯例用 J 值及该态的宇称符号 + 或 − 标志之(后者在壳层模型中由所有核子 l 值的代数和的奇偶来确定)．

根据有关核性质实验结果的分析，有可能导出有关核能级位置的一系列规则．首先，我们发现核子能量随轨道角动量 l 增大．产生这个规则的原因是，当 l 增大时粒子的离心能随之增大，从而使结合能减小．

其次，对于一个给定的 l，$j=l+\frac{1}{2}$的能级(相当于矢量 $\mathbf{l}$ 和 $\mathbf{s}$ 平行)位于 $j=l-\frac{1}{2}$能级之下．这个规则已经在前面提及，它和原子核内核子的自旋-轨道耦合性质有关．

下面的规则述及原子核的同位旋，已知同位旋的分量 T_ζ 是由该核的质量数和质子数确定的(见(116.1)式)．对于一个给定的 T_ζ 值，同位旋的绝对值可取 $T\geqslant|T_\zeta|$的任意值．一般讲来，原子

① 与原子中电子能级的通常做法不同，在那里 n 的取值是从 $l+1$ 开始的．

核的基态具有这些同位旋允许值中的最小值，即

$$T_{gr} = |T_\zeta| = \frac{1}{2}(N-Z). \qquad (118.7)$$

这个规则来自中子-质子相互作用的一个性质，即在 np 系统中同位旋 $T=0$ 的态（即氘核态）要比 $T=1$ 态的结合能大，见 219 页注①.

我们也能对基态核的自旋建立起一些规则．这些规则确定了单核子角动量 $\mathbf{j}$ 如何相加成为核的总自旋．它表现在原子核中处于相同态的质子或中子有以相反的角动量配合“成对”的趋势．这种 pp 和 nn 对的结合能约为 1 或 2 MeV 的数量级.

这个现象特别表现在偶-偶核中(原子核含有偶数个质子和偶数个中子)，上述规则使核子角动量成对地抵消掉，结果使这种核的总角动量等于零.

但如原子核具有奇数个质子或中子，并且满壳层外的所有核子处于相同态中，该核的总角动量通常就等于一个核子的角动量，因为所有的质子和中子配对以后只剩下了一个核子(满壳层的总角动量必然为零).

对于奇-奇核(Z 和 N 都是奇数)，没有一般规则足以确定基态的自旋.

对原子核内各个壳层具体填充方式的讨论，需要对现有各种实验数据进行详细的分析，这就超出了本书的范围．下面只想大致地提几点.

研究原子性质时我们曾经看到，电子态可以分成若干个组，每当填满一组转入下一组时，电子的结合能就下降．对原子核也有类似的情况，核子态可分成下列各组：

$$
\left.\begin{array}{ll}
 & \text{核子数} \\
1s_{1/2} & 2 \\
1p_{3/2},\ 1p_{1/2} & 6 \\
1d_{5/2},\ 1d_{3/2},\ 2s_{1/2} & 12 \\
1f_{7/2},\ 2p_{3/2},\ 1f_{5/2},\ 2p_{1/2},\ 1g_{9/2} & 30 \\
2d_{5/2},\ 1g_{7/2},\ 1h_{11/2},\ 2d_{3/2},\ 3s_{1/2} & 32 \\
2f_{7/2},\ 1h_{9/2},\ 1i_{13/2},\ 2f_{5/2},\ 3p_{3/2},\ 3p_{1/2} & 44
\end{array}\right\} \qquad (118.8)
$$

每组给出了质子或中子的总空位数. 根据这些数字，每当原子核中的质子总数 Z 或中子总数 N 等于下列各数之一时，就有一个组被填满.

$$2,8,20,50,82,126.$$

这些数通常称为幻数①

Z 和 N 都是幻数的“双幻”核特别稳定. 与邻近的核相比，它们再结合一个核子的能力特别弱，从而它们的第一激发态特别高②.

(118.8)所列各组的态，大致上反映了一些核的填充次序. 但在实际上，却发现填充过程是相当不规则的，此外还应注意到，在不接近于幻数的重核中，能级间距可能和“成对能量”差不多大小，核子对的单个分量态概念本身也在很大程度上失去意义.

我们对壳模型中核磁矩的计算作几点说明. 我们所指的当然是对核内的粒子运动平均以后的磁矩. 这个平均磁矩 $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ 显然是沿核自旋 $\mathbf{J}$ 的方向，它是核内唯一的特殊方向，因此它的算符为

$$\hat{\bar{\boldsymbol{\mu}}}=\mu_0 g\hat{\mathbf{J}}, \qquad (118.9)$$

μ_0 是核磁子，g 是回转磁因子. 磁矩分量的本征值为 $\bar{\mu}_z=\mu_0 g M_J$. 它的最大值 $\mu=\mu_0 g J$ 通常简称为核磁矩 μ(参考 (111.1)式). 采用此记号后有

① $1f_{7/2}$ 各态(8 个空位)有时单独编成一组，所以 28 也具有某种幻数性质.

② 这些核有 ${}^{4}_{2}He_2$, ${}^{16}_{8}O_8$, ${}^{40}_{20}Ca_{20}$, ${}^{208}_{82}Pb_{126}$, ${}^{4}He$ 核不能再加进一个核子.

$$\overline{\hat{\boldsymbol{\mu}}} = \mu \hat{\mathbf{J}}/J. \tag{118.10}$$

核磁矩是由满壳层以外的核子磁矩组合而成的，因为满壳层内核子角动量已经抵消掉．每个核子在核内产生的磁矩由两部分组成：自旋部分和(质子情形下)轨道部分，亦即可表成 $g_s\hat{\mathbf{s}}+g_l\hat{\mathbf{l}}$ (此后我们略去因子 μ_0，即核磁矩通常以核磁子为单位)．自旋的和轨道的回转磁因子，对质子为 $g_l=1$，$g_s=5.585$；对中子为 $g_l=0$，$g_s=-3.826$．

对核内的核子运动平均以后，磁矩就正比于 $\mathbf{j}$，把它写成 $g_j\mathbf{j}$ 形式后，我们有

$$\begin{aligned} g_j\hat{\mathbf{j}} &= g_s\overline{\hat{\mathbf{s}}}+g_l\overline{\hat{\mathbf{l}}} \\ &= \frac{1}{2}(g_l+g_s)\hat{\mathbf{j}}+\frac{1}{2}(g_l-g_s)\overline{(\hat{\mathbf{l}}-\hat{\mathbf{s}})} \end{aligned}$$

上式两边乘 $\hat{\mathbf{j}}=\hat{\mathbf{l}}+\hat{\mathbf{s}}$，取其本征值得

$$\begin{aligned} g_j j(j+1) &= \frac{1}{2}(g_l+g_s)j(j+1) \\ &\quad +\frac{1}{2}(g_l-g_s)[l(l+1)-s(s+1)], \end{aligned}$$

令 $s=\frac{1}{2}$，$j=l\pm\frac{1}{2}$，得

$$g_j = g_l \pm \frac{g_s-g_l}{2l+1}, \qquad j=l\pm\frac{1}{2}. \tag{118.11}$$

取上述回转磁因子值，对质子磁矩 $\mu_p=g_j j$ 有

$$\left.\begin{aligned} j&=l-\frac{1}{2}, & \mu_p&=\left(1-\frac{2.29}{j+1}\right)j, \\ j&=l+\frac{1}{2}, & \mu_p&=j+2.29. \end{aligned}\right\} \tag{118.12}$$

对中子有

$$\left.\begin{aligned} j&=l-\frac{1}{2}, & \mu_n&=\frac{1.91}{j+1}j, \\ j&=l+\frac{1}{2}, & \mu_n&=-1.91. \end{aligned}\right\} \tag{118.13}$$

(T. Schmidt, 1937)

如果封闭壳层外只有一个核子，(118.12)和(118.13)直接给出了核磁矩. 对于两个核子，磁矩的相加也是初等的(见题 1). 当核子数超过 2 时，磁矩的平均必须用该系统的波函数，它由单个核子波函数以适当的方式构成. 如果核子组态以及整个原子核的态已经给定，当所给组态中具有给定 J 和 T 值的态只有一个的时候，系统的波函数能够唯一地构成(例如见题 3). 否则的话，原子核的态是几个(J 和 T 相同的)独立态的混合，而核波函数中的线性组合系数一般讲来还是未知的①.

最后可指出，原子核内核子自旋-轨道耦合的存在，使得核内质子产生一个(118.9)式以外的附加磁矩(M. Göpper-Mayer and J. H. D. Jensen, 1952). 其理由是，当有外场存在时，混含粒子速度的相互作用算符中应把动量 $\hat{\mathbf{p}}$ 改成 $\hat{\mathbf{p}}-e\mathbf{A}/c$. (118.3) 式作此替代后，采用(111.7)式的矢势，我们发现质子哈密顿算符中含有下列附加项:

$$\varphi(r)\frac{e}{cm_p}\mathbf{n}\times\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{s}}=f(r)\frac{e}{2c\hbar}\mathbf{r}\times(\mathbf{H}\times\mathbf{r})\cdot\hat{\mathbf{s}}$$

$$=f(r)\frac{e}{2c\hbar}\mathbf{r}\times(\hat{\mathbf{s}}\times\mathbf{r})\cdot\mathbf{H}.$$

这一项等价于附加磁矩的出现，其算符为

$$\hat{\mu}_{附加}=-\frac{e}{2c\hbar}f(r)\mathbf{r}\times(\hat{\mathbf{s}}\times\mathbf{r})$$

$$=-\frac{e}{2c\hbar}r^2f(r)\{\hat{\mathbf{s}}-(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{n})\mathbf{n}\}\qquad(118.14)$$

例　　题

1. 试求双核子系统(具有总角动量 $\mathbf{J}=\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2$)的磁矩，用两个核子磁矩

---

① 但是，对核磁矩的"单粒子"计算，实际上相当不精确. (118.12)和(118.13)中的两对值不是磁矩的精确值而是其上下限.

μ_1 和 μ_2 表出.

解 与推导(118.11)式类似,我们得

$$\frac{\mu}{j}=\frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{j_1}+\frac{\mu_2}{j_2}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{j_1}-\frac{\mu_2}{j_2}\right)\frac{(j_1-j_2)(j_1+j_2+1)}{J(J+1)}.$$

2. 试求三核子系统的各种可能态,每个核子的角动量 $j=3/2$(主量子数相同).

解 与§67中求等价电子系统的各种可能态类似,每个核子可以处于 (m_j, τ_ζ) 值不同的下列八个态中的一个:

$$(3/2,1/2),\ (1/2,1/2),\ (-1/2,1/2),\ (-3/2,1/2),$$
$$\left(3/2,-\frac{1}{2}\right),\ (1/2,-1/2),\ (-1/2,-1/2),\ (-3/2,-1/2).$$

把其中的三个不同态组合起来,可得 (M_J, T_ζ) 值不同的下列各种三核子系统态:

$(7/2,1/2)$, $2(5/2,1/2)$, $(3/2,3/2)$, $4(3/2,1/2)$, $(1/2,3/2)$, $5(1/2,1/2)$. (括号前的数字代表该态的数目, M_J 和 T_ζ 为负值的态无需写出). 它们对应于以下各种 (J,T) 值:

$$(7/2,1/2),\ (5/2,1/2),\ (3/2,3/2),\ (3/2,1/2),\ (1/2,1/2)$$

3. 某组态由处于 $p_{3/2}$ 态的两个中子和一个质子所组成(n 相同),求其基态磁矩(计及同位不变性)[1].

解 此组态的基态具有 $J=3/2$,根据本节所给规则,它的同位旋具有最小值 $T=|T_\zeta|=\frac{1}{2}$.

现在来求对应于最大值 $M_J=3/2$ 的系统波函数. 这个值可分别来自 p, n, n 的下列各组 m_j 值(两个核子相同时要用泡利原理):

$$\left(\frac{3}{2},\ \frac{3}{2},\ -\frac{3}{2}\right),\ \left(\frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right),\ \left(\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ -\frac{1}{2}\right),\ \left(-\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right).$$

因此所求的波函数 $\psi^{JM_J}_{TT_\zeta}$ 具有下列线性组合形式:

$$\psi^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}=a\left[\psi^{\frac{3}{2}}_{\frac{1}{2}}\psi^{\frac{3}{2}}_{-\frac{1}{2}}\psi^{-\frac{3}{2}}_{-\frac{1}{2}}\right]+b\left[\psi^{\frac{3}{2}}_{\frac{1}{2}}\psi^{\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}}\psi^{-\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}}\right]+$$

---

[1] Li^7 核具有这种组态(在封闭壳层 $(1s_{1/2})^4$ 外面).

$$+c\left[\psi^{\frac{3}{2}}_{-\frac{1}{2}}\psi^{\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}}\psi^{-\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}}\right]+d\left[\psi^{\frac{3}{2}}_{-\frac{1}{2}}\psi^{\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}}\psi^{-\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}}\right]. \qquad (1)$$

式中的 $[\cdots]$ 代表三个单核子波函数 $\psi^{m_j}_{m_t}$ 的反对称乘积 (即(61.5) 的行列式形式).

下列算符作用在(1)式上必等于零(见 § 67, 例题):

$$\hat{T}_{-}=\sum_{i=1}^{3}\hat{\tau}_{-}^{(i)}, \qquad J_{+}=\sum_{i=1}^{3}\hat{j}_{+}^{(i)}.$$

$\hat{\tau}_{-}^{(i)}$ 算符把第 i 个核子的质子波函数变成中子波函数(把中子波函数变成零). 因此很易看出, $\hat{T}_{-}$ 算符使 (1) 式第一项的行列式中有两行都变成零, 同时把其余三项的行列式变成相等. 因此得下列条件:

$$b+c+d=0.$$

其次, 对 $j=3/2$ 而 m_j 值不同的各个单核子态, 我们有[根据(27.12)]:

$$\hat{j}_{+}\psi^{3/2}=0,\ \hat{j}_{+}\psi^{1/2}=\sqrt{3}\,\psi^{3/2},\ \hat{j}_{+}\psi^{-1/2}=2\psi^{1/2},\ \hat{j}_{+}\psi^{-3/2}=\sqrt{3}\,\psi^{-1/2}.$$

由此很易找出 $\hat{J}_{+}$ 算符作用在(1)式上的结果为

$$\hat{J}_{+}\Psi^{3/2\,3/2}_{1/2\,-1/2}=\sqrt{3}\,(a+b-c)\left[\psi^{3/2}_{1/2}\psi^{3/2}_{-1/2}\psi^{-1/2}_{1/2}\right]$$
$$+2(c-d)\left[\psi^{3/2}_{-1/2}\psi^{1/2}_{1/2}\psi^{1/2}_{-1/2}\right]$$

(有几项的变号与行列式中各行的置换有关). 上式等于零的条件为:

$$a+b-c=0,$$
$$c-d=0.$$

根据以上诸条件再加上(1)式的归一化条件, 可得出

$$a=\frac{3}{\sqrt{15}}, \qquad b=-\frac{2}{\sqrt{15}}, \qquad c=d=\frac{1}{\sqrt{15}}.$$

考虑到 m_j 态中质子(或中子)磁矩的平均投影值为 $\mu_p m_j/j$ (或 $\mu_n m_j/j$), 即可求得由(1)式波函数算出的系统磁矩平均值, 它等于

$$\mu=\overline{\mu}_z=\frac{9}{5}\mu_p+\frac{4}{15}\mu_p+\frac{1}{15}\left(\frac{1}{3}\mu_p+\frac{2}{3}\mu_n\right)+\frac{1}{15}\left(-\frac{1}{3}\mu_p+\frac{4}{3}\mu_n\right)$$
$$=\frac{1}{15}(13\mu_p+2\mu_n).$$

根据(118.12), (118.13)式, 处于 $p_{3/2}$ 态的核子有 $\mu_n=-1.91$, $\mu_p=3.79$. 结果得 $\mu=3.03$.

4. 设满壳层外的所有核子都属于同一态, 并且质子数等于中子数, 求核磁矩.

解 由于 $N=Z$ 时同位旋分量值 $T_\zeta=0$，因此只有下列算符的同位标量部分才有对角矩阵元：

$$\hat{\mu}=\sum_n g_n\hat{\mathbf{j}}_n+\sum_p g_p\hat{\mathbf{j}}_p;$$

参考 § 116 之末．根据(116.5)式取出以上算符的同位标量部分，它等于

$$\frac{1}{2}(g_n+g_p)\sum_{n,\ p}\hat{\mathbf{j}}=\frac{1}{2}(g_n+g_p)\,\hat{\mathbf{J}}.$$

因此总平均核磁矩等于$\frac{1}{2}(g_n+g_p)J$.

5. 计算角动量为 j 的核子的附加磁矩，用(118.6)式的自旋-轨道分裂值把它表达出来(M. Goepper-Mayer, J. Jensen, 1952).

解 对算符 (118.14) 的角部求平均［把(118.14) 大括号内的表式记作 $\hat{\sigma}$］，应用 § 29 例题中所得的公式，得出结果为

$$\overline{\hat{\sigma}}=\overline{\hat{\mathbf{s}}-(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{n})\,\mathbf{n}}=\frac{2}{3}\hat{\mathbf{s}}+\frac{(\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{l}})\hat{\mathbf{l}}-(\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}})\hat{\mathbf{l}}-\frac{2}{3}l\,(l+1)\hat{\mathbf{s}}}{(2l-1)\,(2l+3)} \tag{2}$$

另一方面，对核子运动整个平均以后，σ 的平均值只能沿 $\mathbf{j}$ 方向，即 $\overline{\hat{\sigma}}=a\hat{\mathbf{j}}$；其中的 $a=(\overline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\mathbf{j}})/\mathbf{j}^2$．把(2)式中的矢量投影到 $\mathbf{j}$ 上［并且考虑到算符 $\hat{\mathbf{j}}$ 和 $(\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}})$ 是对易的］同时把 $\mathbf{l}\cdot\mathbf{s}$, $\mathbf{l}^2$ 等等改成它们的本征值，经过简单计算后可得下式所示的核子附加磁矩(以核磁子为单位)：

$$\mu_{附加}=\mp\overline{f(r)\frac{m_pR^2}{\hbar^2}}\,\frac{2j+1}{2(j+1)}\qquad\left(j=l\pm\frac{1}{2}\text{时}\right), \tag{3}$$

m_p 是核子质量，R 是核半径．由于 $f(r)$ 在核内深处很快地衰减，求 r^2f 的平均时可以把 r^2 改成 R^2．(3)中的 $\bar{f}$ 可按(118.6)式表为自旋-轨道分裂值.

§ 119 非球形核

在绕力场中运动的粒子组不可能具有转动能谱，在量子力学中，这个系统的转动概念是没有意义的．这一点适用于 § 117 中所讲的具有球对称自洽场的原子核壳层模型.

把一个系统的能量分成“内在”和“转动”部分，这在量子力学中没有确切的含义，它只能是近似的并且在下列情形下才是可能的，即由于某种物理原因，这个系统能够很好地近似成为运动于某

一给定非球对称场中的粒子组．考虑到这种场相对于某一固定坐标系转动的可能性，结果就有能级的转动结构．例如分子中就出现这样的情形，它的电子谱项可以作为运动于给定的固定核场中的一个多电子系统的能级来加以确定．

实验表明，大多数原子核确实没有转动结构，这意味着对这些核来说，球对称自洽场是一个很好的近似．也就是说，除有量子涨落外，这些核是球形的．

但也存在另一类核，它们具有转动型的能谱；它们大致位于原子量为 $150<A<190$ 和 $A>220$ 的范围内，这个性质意味着，球对称的自洽场差不多对这些核是完全不能适用的，而从原则上讲，应在事先不作对称性假定的情形下去求自洽场，以便使这些核的形状也能"自洽地"加以确定．实验表明，这类原子核的正确模型是这样的，它的自洽场具有一个对称轴和一个垂直于它的对称平面(亦即具有旋转椭球的对称性)．非球形核的概念在 A. Bohr 和 B. R. Mottelson (1952-3) 的工作中得到了详尽的发展．

需要强调的是，在这里我们考虑的是性质上不同的两类核．这一点特别可从下列事实看出，核或者是球形的，或者就是"形变程度"并不很小的非球形．

核内未满壳层的存在有利于非球形的出现，而核子的配对现象看来也相当重要．另一方面，封闭壳层趋向于给出球形核，一个典型例子是双幻核 $^{208}_{82}Pb$：由于它的核子组态的封闭性，这个核(以及邻近于它的核)是球形的，这就使得在非球形重核序列中出现了一个间断．

非球形核的能级由两部分组成："固定"核的能级和整体转动的能级．在偶-偶核中，转动结构的能级间距小于"固定"核的能级间距．

非球形核的能级分类在许多方面类似于具有相同原子的双原

子分子，因为这两种情形中粒子(核子或电子)所处的场具有相同的对称性．因此我们可以直接应用第十一章中所得的一系列结论①．

我们先考虑“固定”核的状态分类，在一轴对称场中，只有角动量沿对称轴的分量是守恒量．因此每个核态首先由总角动量的Ω分量所描写②，它可以是整数或半整数．根据波函数在所有核子坐标(相对于该核中心)反号时的行为，能级可用偶(g)或奇(u)描述．

此外，$\Omega=0$时，根据波函数对通过核轴的平面的反射行为，可分为正态和负态(见§78)．

偶-偶非球形核的基态为0_g^+(零代表Ω值)，对应于具有零角动量和最高对称性的波函数．这是所有中子和质子配对的结果．如果原子核含有奇数个质子或中子，我们可以考虑在偶-偶核实的自洽场中的“单个”核子态．此时的Ω值由该核子的角动量分量ω所确定．同理，奇-奇核中的Ω值由奇数中子和质子的角动量分量所确定：

$$\Omega=|\omega_p\pm\omega_n|.$$

需要强调的是，我们不能说核子的自旋分量及其轨道角动量分量同时具有定值．理由是这样的，虽然核子的自旋轨道耦合小于它和核实自洽场的作用能，但它并不小于假如微扰论可用(从而核子的自旋和角动量可以近似地分开考虑③)时核子在自洽场中

---

① 应该指出，我们所讲的能级分类的类似性指的是双原子分子不是指对称陀螺．一个多粒子系统在轴对称的场中运动，绕场轴转动的概念就失去意义，正像核力场中的系统绕任一轴旋转的概念一样．

② 按定义有$\Omega\geqslant0$(正如双原子分子中的量子数Λ是正的一样)，记得在双原子分子中，仅当Ω被定义成为$\Lambda+\Sigma$并且Σ可正可负(取决于轨道角动量和自旋的相对方向)时，Ω才能具有负值．

③ 球形核中仍有此可能，由于宇称和角动量的同时守恒．

应有的相邻能级间距.

现在考虑非球形核的转动结构. 这个结构中的间距小于原子核中核子的自旋-轨道作用. 这相当于双原子分子理论中的情形a(§83).

转动核的总角动量J当然是守恒的,对给定的Ω,J的取值是从Ω开始:

$$J=\Omega,\ \Omega+1,\ \Omega+2,\cdots; \tag{119.1}$$

见(83.2). 对$\Omega=0$的原子核,J的可能值还有一个附加限制:O_g^+和O_u^-态中的J值只能取偶数,而O_g^-和O_u^+态中的只能取奇数(见§86). 特别是偶-偶核基项(O_g^+)的转动能级中,J的取值为$0,2,4,\cdots$.

原子核的转动能量由下式给出:

$$E_{转动}=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1), \tag{119.2}$$

I是原子核的转动惯量(绕垂直于对称轴的一个轴); 这个公式对应于双原子分子理论中的类似表式[(83.6)式中依赖于J的那一项]. 最低能级对应于J的最低值,即$J=\Omega$.

根据(119.2),能级的转动结构可用某些间隔规则来描写,这些规则和能级(Ω为给定)的其它特征无关. 以偶-偶核基项的转动结构分量(具有$J=2,4,6,8,\cdots$)为例,从最低能级($J=0$)开始各间距的比例为1:3.3:7:12….

但是,(119.2)对$\Omega=\frac{1}{2}$的态讲来是不够的,这种态可以在原子核中有奇数个核子时出现. 这种情形下,还有一项与(119.2)差不多大小的能量贡献,它来自核子和转动核离心场的相互作用. 此项与J的关系可用下法找出.

力学中知道(《力学》§39),转动坐标系中的粒子能量含有一

个附加项，它等于转动角速度和粒子角动量的乘积．原子核哈密顿算符中的这一相应项可以写成 $2b\hat{\mathbf{K}}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 的形式，式中 b 是某个常数，$\mathbf{K}$ 是核实（去掉一个外核子后的原子核）的角动量，$\boldsymbol{\sigma}$ 是该核子的角动量．后者必须从纯形式意义来理解，实际上，在原子核的轴场中并不存在核子的角动量矢量，把 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 看作类似于自旋为 $\frac{1}{2}$ 算符的含义是，它能给出角动量分量值为 $\pm\frac{1}{2}$ 的两态之间的跃迁，与 $\Omega=\frac{1}{2}$ 的情形相一致①．由于 $\mathbf{K}=\mathbf{J}-\boldsymbol{\sigma}$，这个算符的本征值为

$$2b\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\sigma}=b\left[J(J+1)-K(K+1)-\frac{3}{4}\right].$$

为方便计，我们在上式中加进一项与 J 无关的常数项 b，当 $J=K\pm\frac{1}{2}$ 时上式就等于 $\pm b\left(J+\frac{1}{2}\right)$．

如果利用偶-偶核实的角动量 K 是一个偶数的事实，上述表式可写成 $(-1)^{J-\frac{1}{2}}b\left(J+\frac{1}{2}\right)$．因此对 $\Omega=\frac{1}{2}$ 的原子核转动能量，可得下列表示式：

$$E_{转动}=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)+(-1)^{J-\frac{1}{2}}b\left(J+\frac{1}{2}\right). \qquad (119.3)$$

(A. Bohr and B. R. Mottelson, 1953)．注意当常数 b 是正的并且足够大时，$J=3/2$ 的能级可能处于 $J=\frac{1}{2}$ 能级的下面，亦即转动能级的正常次序（最低能级对应于 J 的最小允许值）将会改变．

---

① $\Omega=\frac{1}{2}$ 情形的特点是，只有属于同一能级的并且角动量分量值反号的两个态之间才存在着能量微扰项的跃迁矩阵元，这就使得即使是微扰论的一级近似中也出现能级位移．

这种现象与 $\Omega=\frac{1}{2}$ 的双原子分子能级的 Λ 双线（§ 88）相类似．

非球形核的转动惯量不能像具有给定形状的刚体那样去计算．这样的计算只有当运动于核自洽场中的核子可以看作彼此间没有直接作用时才有可能．实际上，成对效应导致转动惯量的减小，使它小于刚体值．

非球形核的磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 包括"固定"核的磁矩和来自核转动的磁矩，前者（对核内的核子运动平均以后）沿核轴，可写成 $\mu'\mathbf{n}$，μ' 是它的值，$\mathbf{n}$ 是沿核轴的单位矢量．来自转动的磁矩（经过同样的平均以后）沿矢量 $\mathbf{J}-\Omega\mathbf{n}$ 方向，这个矢量是原子核的总角动量减去"固定核"中核子的总角动量①．故

$$\boldsymbol{\mu}=\mu'\mathbf{n}+g_r(\mathbf{J}-\Omega\mathbf{n}). \tag{119.4}$$

g_r 是转动核的回转磁因子．由于转动中的磁矩仅由质子所贡献，我们有

$$g_r=I_p/(I_p+I_n), \tag{119.5}$$

式中 I_n 和 I_p 是原子核转动惯量的中子部分和质子部分．对一个质子系统，简单地有 $g_r=1$．一般说来，(119.5)式的比值不等于原子核的质子数和质量数之比 Z/A．

对核转动平均以后，磁矩沿守恒矢量 $\mathbf{J}$ 的方向：

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}=\mu\hat{\mathbf{J}}/J=(\mu'-\Omega g_r)\bar{\mathbf{n}}+g_r\hat{\mathbf{J}}.$$

和通常做法一样，上式两边乘 $\hat{\mathbf{J}}$ 后取本征值，对 $\Omega=J$ 的基态核，有

$$\mu=(\mu'+g_r)J/(J+1). \tag{119.6}$$

例 题

1． 试用 Q_0 表达转动核的四极矩 Q，Q_0 为相对于核轴（固定在核上）的四极矩(A. Bohr 1951)．

---

① 这个写法仅适用于 $\Omega\neq\frac{1}{2}$ 的情形（见题 2）．

解 转动核四极矩张量算符可通过 Q_0 表成

$$Q_{ik}=\frac{3}{2}Q_0\left(n_in_k-\frac{1}{3}\delta_{ik}\right).$$

这是一个零迹对称张量，由核轴单位矢量 $\mathbf{n}$ 的分量所组成，并且 $Q_{zz}=Q_0$. 对原子核转动态求平均的方法类似于 §29 中例题之解（不同之处是 $n_i\bar{J}_i=\Omega$，而不是零），从而得到(75.2)那样的表式，而

$$Q=Q_0\frac{3\Omega^2-J(J+1)}{(2J+3)(J+1)}.$$

对 $\Omega=J$ 的原子核基态，我们得

$$Q=Q_0\frac{(2J-1)J}{(2J+3)(J+1)}.$$

J 增大时比值 Q/Q_0 趋于 1，但是很慢.

2. 求 $\Omega=\frac{1}{2}$ 的原子核基态磁矩.

解 此时的磁矩算符可用本节引进的 $\hat{\sigma}$ 算符写成下列形式

$$\hat{\mu}=2\mu'\hat{\sigma}+g_r\hat{\mathbf{K}},\qquad \hat{\mathbf{K}}=\hat{\mathbf{J}}-\hat{\sigma}.$$

以下的计算和本节介绍的相同. 如果 $J=\frac{1}{2}$ 对应于原子核的基态 $\left(K=J-\frac{1}{2}=0\right)$，我们有 $\mu=\mu'$；如果基态中 $J=3/2\left(\text{以及 } K=J+\frac{1}{2}=2\right)$，则 $\mu=(9g_r-3\mu')/5$.

3. 求偶-偶核基态转动结构的前几个能级的能量，该核具有旋转椭球对称性.

解 偶-偶核基态对应于最对称的"固定"核波函数，亦即具有 D_2 群的 A 表示对称性的波函数. 因此对给定的 J 值共有 $\frac{1}{2}J+1$ 个（J 为偶数时）或 $\frac{1}{2}(J-1)$ 个（J 为奇数时）不同的能级. $J=2$ 时由 §103 题 3 的(7)式给出，$J=3$ 时由 §103 题 4 的(8)式给出.

§120 同位素移动

原子核的特殊性质（有限的质量，大小，自旋）使它不同于库仑场的固定力心，这对原子的电子能级产生一定的影响.

其中的一个效应称为能级的**同位素移动**，这是原子从一个同位素变到另一个同位素时的能级变动. 当然，我们感兴趣的实际上并不是一个能级的变动，而是谱线中观测到的能级间距的变动，由于这一原因，我们实际上需要考虑的并不是原子的整个电子壳层的能量，而只是与参与跃迁的电子有关的那一部分能量.

轻原子中，同位素移动主要来自核的有限质量，计及核的运动后，哈密顿算符中出现以下一项：

$$\frac{1}{2M}\Big(\sum_i \hat{\mathbf{p}}_i\Big)^2,$$

式中的M是核的质量，$\mathbf{p}_i$是电子的动量①. 来自这个效应的同位素移动因而由以下平均值给出：

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_2}\right)\overline{\Big(\sum_i \mathbf{p}_i\Big)^2}, \tag{120.1}$$

这个平均是由有关原子态的波函数算出的（M_1和M_2是两个同位素的核质量）.

重原子中，同位素移动的主要贡献来自原子核的有限大小. 这个效应实际上只对处于s态的外电子能级才是显著的，由于s态波函数（与$l\neq 0$的态不同）当$r\to 0$时不趋于零，所以在“核内”找到电子的几率比较地大. 我们来计算这种情形下的同位素移动②.

令$\varphi(r)$为核场的实际静电势，不同于点电荷Ze的库仑势Ze/r. 与纯库仑场Ze/r中的值相比较，电子能量的改变由下列积分给出：

① 在原子的质心系中，原子核动量和电子动量之和等于零：$\mathbf{p}_{核}+\Sigma\mathbf{p}_i=0$. 因此它们的总动能为

$$\frac{\mathbf{p}^2_{核}}{2M}+\frac{1}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2=\frac{1}{2M}\Big(\sum_i \mathbf{p}_i\Big)^2+\frac{1}{2m}\Sigma\mathbf{p}_i^2.$$

② 以下给出的计算中没有考虑到原子核附近电子运动的相对论效应，从而只当条件$Ze^2/\hbar c\ll 1$满足时才能成立.

$$\Delta E=-e\int\left(\varphi-\frac{Ze}{r}\right)\psi^2(r)dV, \qquad (120.2)$$

式中的 $\psi(r)$ 是电子波函数，s 态中这个函数是球对称的并且是实函数. 上式中的积分从形式上讲来虽然延及整个空间，但实际上被积函数中的 $\varphi-Ze/r$ 只在核体积内才不等于零. 另一方面，当 $r\to 0$ 时 s 态波函数趋于一个常数(参考 §32)，而且实际上甚至在核外就已经达到了这个常数值. 因此可把 ψ^2 移出积分号外，并把这个由库仑点电荷算出的 $\psi(r)$ 改成它在 $r=0$ 处的值.

为了进一步变换这个积分，利用恒等式 $\Delta r^2=6$ 并把(120.2)写成以下形式:

$$\begin{aligned}\Delta E&=-\frac{1}{6}e\psi^2(0)\int\left(\varphi-\frac{Ze}{r}\right)\Delta r^2dV\\&=-\frac{1}{6}e\psi^2(0)\int r^2\Delta\left(\varphi-\frac{Ze}{r}\right)dV.\end{aligned}$$

体积分的变换中已经利用了无穷远面上的积分等于零的事实. 但是 $\Delta\dfrac{1}{r}=-4\pi\delta(\mathbf{r})$，而且对所有的 r 有 $r^2\delta(\mathbf{r})=0$. 再根据静电学的泊松公式 $\Delta\varphi=-4\pi\rho$，式中的 ρ 现在是原子核内的电荷密度分布. 最后得下列结果:

$$\Delta E=\frac{2\pi}{3}\psi^2(0)Ze^2\overline{r^2}, \qquad (120.3)$$

式中

$$\overline{r^2}=\frac{1}{Ze}\int\rho r^2dV$$

是原子核的质子均方半径. 核内质子均匀分布时，$\overline{r^2}=3R^2/5$，R 是核的几何半径. 能级的同位素移动等于两个同位素的 (120.3) 式之差.

§71 中曾经估计过 $\psi(0)$，表明它和原子序(假定很大)的关系为 $\sqrt{Z}$. 因此(120.3)所表示的分裂值和 R^2Z^2 成正比.

§ 121 原子能级的超精细结构

原子中来自原子核性质的另一个效应，是电子和核自旋相互作用引起的原子能级分裂它称为能级的**超精细结构**．考虑到这种作用很弱，超精细结构的间距即使和精细结构的间距相比也小得很多，所以超精细结构必须针对每个精细结构分量分别加以考虑．

本节中用 i 代表核自旋（与原子光谱中的常用记号一致），记号 J 仍留作原子中电子壳层的总角动量．原子（包括原子核）的总角动量记作 $\mathbf{F}=\mathbf{J}+\mathbf{i}$．每个超精细结构分量由这个角动量的某一个定值所描写．按照角动量相加的一般规则，量子数 F 的取值为

$$F=J+i, J+i-1, \cdots |J-i|, \tag{121.1}$$

因此每个具有给定 J 值的能级分裂成为 $2i+1$ 个（如果 $i<J$）或者 $2J+1$ 个（如果 $i>J$）能级．

由于原子中电子间的平均距离 r 远大于核半径 R，电子和最低阶核多极矩的作用在超精细分裂中起着重要的作用．这些矩计有磁偶极矩和电四极矩，平均电偶极矩则为零（见 § 75）．

核磁矩的数量级为 $\mu_{核}\sim eRv_{核}/c$，其中 $v_{核}$ 是原子核中核子的速度．它和电子磁矩（$\mu_{电子}\sim e\hbar/mc$）的相互作用能量具有数量级

$$\frac{\mu_{核}\mu_{电子}}{r}\sim\frac{e^2\hbar}{mc^2}\frac{Rv_{核}}{r^3}. \tag{121.2}$$

四极矩 $Q\sim eR^2$，它所产生的场与电子电荷的相互作用能量具有数量级

$$eQ/r^3\sim e^2R^2/r^3. \tag{121.3}$$

(121.2)和(121.3)的比较表明，磁作用（及其产生的能级分裂）要比四极矩作用大 $(v_{核}/c)(\hbar/mcR)\sim15$ 倍，尽管比值 $v_{核}/c$ 比较小，但比值 $\hbar/mcR$ 是大的．

电子和原子核的磁作用算符具有下列形式：

$$\hat{V}_{iJ}=a\hat{\mathbf{i}}\cdot\hat{\mathbf{J}} \tag{121.4}$$

［类似于电子的自旋-轨道作用 (72.4)］. 它所产生的能级分裂和 F 的关系因此为

$$\frac{1}{2}aF(F+1); \tag{121.5}$$

参考(72.5).

电子和核四极矩的相互作用算符，是由核四极矩张量算符 $\hat{Q}_{ik}$ 和电子的角动量矢量 $\hat{\mathbf{J}}$ 的分量构成的. 它与这些算符组成的标量 $\hat{Q}_{ik}\hat{J}_i\hat{J}_k$ 成正比，具有下列形式：

$$b\left[\hat{i}_i\hat{i}_k+\hat{i}_k\hat{i}_i-\frac{2}{3}i(i+1)\delta_{ik}\right]\hat{J}_i\hat{J}_k; \tag{121.6}$$

式中应用了这样的事实，即 Q_{ik} 通过(75.2)那样的公式用核自旋算符表出. 算出算符(121.6)的本征值（与 § 84 中题 1 的算法完全类似），可得能级的四极矩超精细分裂与量子数 F 的下列关系式：

$$\frac{1}{2}bF^2(F+1)^2+\frac{1}{2}bF(F+1)[1-2J(J+1)-2i(i+1)]. \tag{121.7}$$

磁偶极超精细分裂效应对外层的 s 态电子的能级特别显著，因为这样的一个电子有较大的几率处于原子核附近.

我们来计算含有一个外层 s 电子的原子的超精细分裂（E. Fermi, 1930）. 这个电子由球对称的 $\psi(r)$ 波函数所描写，它在其余电子和原子核的自洽场中运动[①].

我们把电子和核的相互作用算符取作 $-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\hat{\mathbf{H}}$，这是核磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}=\mu\hat{\mathbf{i}}/i$ 在电子所产生的磁场 $\mathbf{H}$（原点处的磁场）中的能量算符. 根

① 以下的计算假定满足条件 $Ze^2/\hbar c\ll1$（见 240 页注①）.

据电动力学中的熟知公式，此磁场为

$$\hat{\mathbf{H}}=\frac{1}{c}\int\frac{\mathbf{n}\times\hat{\mathbf{j}}}{r^2}dV. \tag{121.8}$$

式中的$\hat{\mathbf{j}}$是来自运动电子的自旋的电流密度算符，$\mathbf{r}=r\mathbf{n}$ 是原点到体积元 dV 的径矢①. 按照(115.4)，

$$\hat{\mathbf{j}}=-2\mu_B c\,\mathbf{curl}(\psi^2\hat{\mathbf{s}})=-2\mu_B c\frac{d\psi^2(r)}{dr}\mathbf{n}\times\hat{\mathbf{s}},$$

μ_B 是玻尔磁子. 令 $dV=r^2drdo$ 并进行积分，得

$$\hat{\mathbf{H}}=-2\mu_B\int_0^\infty\frac{d\psi^2}{dr}dr\int\mathbf{n}\times(\mathbf{n}\times\hat{\mathbf{s}})do$$

$$=-2\mu_B\psi^2(0)\frac{8\pi}{3}\hat{\mathbf{s}}.$$

相互作用算符最后变成

$$\hat{V}_{is}=-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\hat{\mathbf{H}}=\frac{16\pi}{3i}\mu\mu_B\psi^2(0)\hat{\mathbf{i}}\cdot\hat{\mathbf{s}}. \tag{121.9}$$

如果原子的总角动量 $J=S=\frac{1}{2}$，超精细分裂产生的是双线 $\left(F=i\pm\frac{1}{2}\right)$；根据(121.5)和(121.9)，这两个能级的间距为

$$E_{i+\frac{1}{2}}-E_{i-\frac{1}{2}}=\frac{8\pi}{3i}\mu\mu_B(2i+1)\psi^2(0). \tag{121.10}$$

由于 $\psi(0)$值正比于$\sqrt{Z}$(见 § 71)，这个分裂值正比于原子序.

例　　题

1．求原子的超精细分裂(来自磁作用)，该原子具有轨道角动量为 l 的一个(封闭壳层外的)电子(E. Fermi, 1930).

解　核磁矩 μ 产生的矢势和场强为

---

① 见《场论》(43.7). 该式中的矢量 $\mathbf{R}$ 是反方向的，即从 dV 到原点(场的观测点).

$$\mathbf{A}=\frac{\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{n}}{r^2},\qquad \mathbf{H}=\frac{3\mathbf{n}(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{n})-\boldsymbol{\mu}}{r^3}$$

($\mathrm{div}\mathbf{A}=0$)．应用这些式子，可把相互作用算符写成下列形式：

$$\frac{|e|}{mc}\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}}+\frac{|e|\hbar}{mc}\hat{\mathbf{H}}\cdot\hat{\mathbf{s}}=\frac{2\mu_B}{r^3}\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot[\hat{\mathbf{l}}+3(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{n})\mathbf{n}-\hat{\mathbf{s}}].$$

对具有给定 j 值的态平均以后，方括号内的表式沿 $\mathbf{j}$ 方向．因而可写出

$$\hat{V}_{ij}=2\mu_B\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\hat{\mathbf{j}}[\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{j}}+3\overline{(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{n})(\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{j}})}-\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{j}}]\overline{r^{-3}}/j(j+1),$$

n_in_k 的平均值已在§29例题中算出．采用它并取本征值后得

$$\frac{2\mu_B\mu}{i}\mathbf{i}\cdot\mathbf{j}\left[\mathbf{l}\cdot\mathbf{j}+\frac{2l(l+1)\mathbf{s}\cdot\mathbf{j}-6(\mathbf{s}\cdot\mathbf{l})(\mathbf{j}\cdot\mathbf{l})}{(2l-1)(2l+3)}\right]\overline{r^{-3}}/j(j+1),$$

再经简单计算，最后得

$$\frac{\mu_B\mu}{i}\frac{l(l+1)}{j(j+1)}F(F+1)\overline{r^{-3}},$$

其中 $\mathbf{F}=\mathbf{j}+\mathbf{i}$ 和 $j=l\pm\frac{1}{2}$．r^{-3} 的平均是对电子波函数的径向部分求的．

2．求原子能级超精细结构分量的塞曼分裂(S. A. Goudsmit and R. F. Bacher, 1930)．

解 (113.4)式中(假定外场很弱，它所产生的分裂小于超精细结构间距)，现在不但要对电子态并且还要对核自旋的方向求平均．从第一个平均得 $\Delta E=\mu_B g_J J_z H$，其中 g_J 同以前的(113.7)式．第二个平均给出[类似于(113.5)]：

$$\bar{J}_z=(\mathbf{J}\cdot\mathbf{F})M_F/\mathbf{F}^2,$$

故最后得

$$\Delta E=\mu_B g_F H M_F,\qquad g_F=g_J\frac{F(F+1)+J(J+1)-i(i+1)}{2F(F+1)}.$$

§122 分子能级的超精细结构

分子能级的超精细结构与原子能级的相类似．

大多数分子中电子总自旋为零．能级超精细分裂的主要来源就是电子和核的四极矩作用．当然，只有自旋 i 不等于 0 和 $\frac{1}{2}$ 的那些核才能参与这种作用，否则他们的四极矩等于零．

鉴于分子中的核运动比较慢，四极矩相互作用算符对分子态的平均可以分成两步：先对固定核的电子态求平均，再对分子的转动求平均.

我们先考虑双原子分子. 第一步平均给出电子和每个核的作用，它可表成正比于标量 $\hat{Q}_{ik}n_in_k$ 的一个算符，由核四极矩张量算符和分子轴的单位矢量 $\mathbf{n}$ 所组成，$\mathbf{n}$ 是确定该分子与核自旋相对取向的唯一矢量. 由于 $\hat{Q}_{ii}=0$，这个算符可写成下列形式：

$$b\hat{i}_i\hat{i}_k\left(n_in_k-\frac{1}{3}\delta_{ik}\right). \tag{122.1}$$

给定了核自旋沿分子轴的分量 i_ζ 后，这个量等于 $b\left[i_\zeta^2-\frac{1}{3}i(i+1)\right]$.

当算符(122.1)对分子转动求平均后，它可通过守恒的转动角动量算符 $\hat{\mathbf{K}}$ 表达出来. 乘积 n_in_k 的平均可用 §29 例题中导出的公式(矢量 $\mathbf{l}$ 改成 $\mathbf{K}$)，其结果为

$$-\frac{b}{(2K-1)(2K+3)}\hat{i}_i\hat{i}_k\left[\hat{K}_i\hat{K}_k+\hat{K}_k\hat{K}_i-\frac{2}{3}\delta_{ik}K(K+1)\right]. \tag{122.2}$$

这个算符的本征值可用(121.6)中的同样做法求出.

对于多原子分子，(122.1)一般地改成下列形式的一个算符：

$$b_{ik}\hat{i}_i\hat{i}_k, \tag{122.3}$$

b_{ik} 是标志该分子电子态的一个零迹张量. 对分子转动平均以后，这个张量即可通过总转动角动量 $\mathbf{J}$ 表成下列形式：

$$\bar{b}_{ik}=b\left[\hat{J}_i\hat{J}_k+\hat{J}_k\hat{J}_i-\frac{2}{3}J(J+1)\delta_{ik}\right]. \tag{122.4}$$

系数 b 原则上可用 b_{ik} 张量沿惯量主轴 ξ,η,ζ 的三个分量表达出来；由于这些轴和分子固定在一起，$b_{\xi\xi}$ 等分量作为分子的一种性质不受平均的影响. 我们来考虑标量 $\overline{b_{ik}J_iJ_k}$，用(122.4)计

算得

$$\overline{b_{ik}J_iJ_k}=bJ(J+1)\left[\frac{4}{3}J(J+1)-1\right]; \qquad (122.5)$$

算法类似于 § 29 中的例题. 把张量乘积展成沿 ξ,η,ζ 轴的分量，我们得

$$\overline{b_{ik}J_iJ_k}=b_{\xi\xi}\bar{J}_\xi^2+b_{\eta\eta}\bar{J}_\eta^2+b_{\zeta\zeta}\bar{J}_\zeta^2, \qquad (122.6)$$

这里应用了乘积 $J_\xi J_\zeta$ 等等的平均值等于零这一事实①. J_ξ^2 等等的平均值原则上可用陀螺的相应转动态波函数求出. 特别是对称陀螺，简单地有

$$\bar{J}_\zeta^2=k^2,\ \bar{J}_\xi^2=\bar{J}_\eta^2=\frac{1}{2}[J(J+1)-k^2].$$

如果核自旋为$\frac{1}{2}$，四极矩作用不存在. 在此情形下超精细分裂的一个主要来源是核磁矩之间的直接磁作用. 两个磁矩$\boldsymbol{\mu}_1=\mu_1\mathbf{i}_1/i_1$ 和 $\boldsymbol{\mu}_2=\mu_2\mathbf{i}_2/i_2$ 间的相互作用算符为

$$\frac{\mu_1\mu_2}{i_1 i_2 r^3}[\hat{\mathbf{i}}_1\cdot\hat{\mathbf{i}}_2-3(\mathbf{i}_1\cdot\mathbf{n})(\mathbf{i}_2\cdot\mathbf{n})].$$

计算分裂能量时，如前所述，必须对分子态求平均.

当分子中含有重原子时，核磁矩间的直接作用和通过电子壳层的间接作用对超精细分裂都有相当大的贡献. 从形式上讲，这种相互作用相对于核自旋与电子的作用讲来只属于微扰论的二级近似效应. 根据 § 121 的结论很易看出，这个效应和核矩直接作用的比值为$(Ze^2/\hbar c)^2$ 的数量级，当 Z 很大时，它接近于 1.

最后，分子能级超精细分裂中某些贡献来自核磁矩与分子转动的作用. 转动分子是一个电荷的运动系统，产生一定的磁场，给

① 在 $\mathbf{J}$ 的一个分量(例如 J_ζ)为对角的矩阵表示中，乘积 $J_\xi J_\zeta$, $J_\eta J_\zeta$ 等等只有量子数 k 改变 1 的那些跃迁矩阵元才不等于零，可是非对称陀螺定态波函数所含的 ψ_{Jk} 中 k 的差值是一个偶数(见 § 103).

出了电流密度 $\mathbf{j}=\rho\mathbf{\Omega}\times\mathbf{r}$ 后即可用电动力学的公式算出磁场，上式中的 ρ 是静止分子的(电子和核的)电荷密度，$\mathbf{\Omega}$ 是转动角速度．能级分裂值可从这个磁场中的核磁矩能量算出，分子的角速度分量应该通过它的角动量分量表达出来(参考 § 103)．

第十七章 弹性碰撞

§123 散射的一般理论

经典力学中，两个粒子的碰撞完全取决于它们的速度和碰撞参量(当无相互作用时入射粒子的偏射距离)．量子力学中，这个问题的提法必须改变，因为在定速运动下，轨道概念从而还有碰撞参量已失去意义．在这里，理论的目的只是计算粒子碰撞后偏转(或称**被散射到**)任一给定角度的几率．本章所讲的**弹性碰撞**，是指碰撞中的两个粒子保持不变，或者这两个相碰粒子(如果它们是复合粒子的话)的内态保持不变．

弹性碰撞问题和所有的二体问题一样，可以归结为具有折合质量的一个单粒子在力心为固定的场 $U(r)$ 中的散射问题①．这种简化是变换到质心系实现的，在质心系中两粒子的质心保持静止．我们用 θ 代表这个坐标系中的散射角，它与**实验室坐标系**中两个粒子的偏转角 ϑ_1 和 ϑ_2 之间具有简单的关系，这个实验室系中有一个(第二个)粒子在碰撞以前是静止的：

$$\tan\vartheta_1=\frac{m_2\sin\theta}{m_1+m_2\cos\theta},\quad \vartheta_2=\frac{1}{2}(\pi-\theta),\tag{123.1}$$

式中 m_1, m_2 是两个粒子的质量(见«力学»，§17)．特别是，当这两个粒子的质量相同时($m_1=m_2$)，简单地有

$$\vartheta_1=\frac{1}{2}\theta,\ \vartheta_2=\frac{1}{2}(\pi-\theta);\tag{123.2}$$

---

① 在这里我们略去了粒子的自旋-轨道作用(如果粒子具有自旋的话)．输力场的假定，也排除了例如电子被分子散射等这类过程的考虑．

和量 $\vartheta_1+\vartheta_2=\frac{1}{2}\pi$，亦即两粒子以直角散开。

本章中我们总是采用质心为静止的坐标系（除非作特殊的声明），并用 m 代表相碰粒子的折合质量。

沿正 z 轴方向运动的一个自由粒子由平面波所描写，我们把它写成 $\psi=e^{ikz}$ 的形式，也就是把该波这样地归一化，使其流密度等于粒子速度 v。远离散射中心的散射粒子，是由一个 $f(\theta)e^{ikr}/r$ 形式的出射球面波所描写，其中的 $f(\theta)$ 是散射角 θ 的某个函数（θ 是 z 轴和散射粒子运动方向之间的夹角）。这个函数称为**散射振幅**。因此，势能为 $U(r)$ 的薛定谔方程之解的精确波函数，在远距离处必须呈下列渐近形式：

$$\psi\approx e^{ikz}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{123.3}$$

散射粒子在单位时间内通过 $dS=r^2do$ 面积元（do 是立体角元）的几率等于 $vr^{-2}|f|^2dS=v|f|^2do$①。它与入射波的流密度之比为

$$d\sigma=|f(\theta)|^2do, \tag{123.4}$$

这个量具有面积的量纲，称为散射到 do 立体角内的**有效截面**，或简称为**截面**。如果令 $do=2\pi\sin\theta d\theta$，我们得

$$d\sigma=2\pi\sin\theta|f(\theta)|^2d\theta. \tag{123.5}$$

这是散射到 θ 和 $\theta+d\theta$ 角度范围内的截面。

对于辏力场 $U(r)$ 中的散射讲来，薛定谔方程之解对 z 轴（入射粒子方向）显然应当是轴对称的。每一个这样的解可以表成运动于该场中的粒子能量给定为 $\hbar^2k^2/2m$ 的许多连续谱波函数的叠加，这些波函数具有不同的轨道角动量值 l 但其 z 分量均为零；这些函数与绕 z 轴的方位角 φ 无关，亦即全是轴对称的。因此所需

① 我们已经假定了入射粒子束是由一个宽（避免衍射效应）而有界的光阑所定义的，这也是散射实验中的实际情况。因此在(123.3)式两项之间不存在干涉；模量平方 $|\psi|^2$ 的取值点处不存在入射波。

的波函数具有下列形式:

$$\psi=\sum_{l=0}^{\infty}A_lP_l(\cos\theta)R_{kl}(r), \tag{123.6}$$

式中 A_l 是常数, R_{kl} 是满足下列方程的径向函数:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{kl}}{dr}\right)+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}U(r)\right]R_{kl}=0. \tag{123.7}$$

系数 A_l 必须这样来选取, 使得 (123.6) 式的函数在远距离处呈(123.3)的渐近形式. 我们将证明这会导致

$$A_l=\frac{1}{2k}(2l+1)\,i^l\exp(i\delta_l) \tag{123.8}$$

式中的 δ_l 是函数 R_{kl} 的相移. 这个证明还能解决用这些相移表出散射振幅的问题.

R_{kl} 函数的渐近式已由(33.20)式给出:

$$\begin{aligned}R_{kl}&\approx\frac{2}{r}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)\\&=\frac{1}{ir}\{(-i)^l\exp[i(kr+\delta_l)]-i^l\exp[-i(kr+\delta_l)]\}.\end{aligned}$$

将上式及(123.8)代入(123.6), 得到波函数的下列渐近式

$$\psi\approx\frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)[(-1)^{l+1}e^{-ikr}+S_le^{ikr}], \tag{123.9}$$

其中记号

$$S_l=\exp(2i\delta_l). \tag{123.10}$$

把平面波(34.2)展开, 作同样的变换, 可得

$$e^{ikz}\approx\frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)[(-1)^{l+1}e^{-ikr}+e^{ikr}].$$

我们看到，差式 $\psi-e^{ikz}$ 中含有 e^{-ikr} 因子的各项果真都被消去. 这个差式中 e^{ikr}/r 前的系数就是散射振幅，我们得

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)[S_l-1]P_l(\cos\theta). \qquad (123.11)$$

这个公式解决了用 δ_l 表达散射振幅的问题 (H. Faxe'n and J. Holtsmark, 1927).①

如果 $d\sigma$ 对所有的角度积分，即得总散射截面 σ. 它等于粒子被散射的总几率（单位时间内）与入射波几率流密度之比. 把(123.11)代入下列积分式:

$$\sigma=2\pi\int_0^{\pi}|f(\theta)|^2\sin\theta d\theta.$$

考虑到 l 值不同的勒让德多项式是正交的，而

$$\int_0^{\pi}P_l^2(\cos\theta)\sin\theta d\theta=\frac{2}{2l+1},$$

得到总截面

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l. \qquad (123.12)$$

这个求和式中的每一项就是对轨道角动量给定为 l 的散射粒子而言的**分波截面** σ_l. 注意 σ_l 的最大可能值为

$$\sigma_{l,\max}=\frac{4\pi}{k^2}(2l+1) \qquad (123.13)$$

---

① 根据周相 δ_l（假定为已知）复原散射势的形状问题十分重要. 这个问题是由 И. М. Гельфан, Б. М. Левитан, В. А. Марченко 解决的. 他们发现，为了确定 $U(r)$，原则上只需知道 $\delta_0(k)$ 在波数 $k=0$ 到 $k=\infty$ 的整个区域内的函数形状就可以了. 如果还有分立（负的）能级 E_n 的话，尚需知道分立态波函数渐近式（当 $r\longrightarrow\infty$ 时）$R_{n0}\approx a_n e^{-\kappa_n r}/r$（$\kappa_n=\sqrt{2m|E_n|}/\hbar$）中的系数 a_n. 根据这些数据确定 $U(r)$，需要求解一个线性积分方程. 这个命题的完整讨论见 V. de Alfaro and T. Regge, Potential Scattering, North-Holland, Amsterdam, 1965.

上式与(34.5)式比较后可知，角动量为 l 的散射粒子数可以比入射束中的这种粒子数大四倍。这是一种纯粹的量子效应，它来自散射粒子和未被散射粒子间的干涉。

今后还要用到**分波散射振幅** f_l，它定义为以下展开式中的系数：

$$f(\theta)=\sum_l(2l+1)f_lP_l(\cos\theta). \tag{123.14}$$

按(123.11)，它和周相 δ_l 的关系为

$$f_l=\frac{1}{2ik}(S_l-1)=\frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l}-1), \tag{123.15}$$

而分波截面为

$$\sigma_l=4\pi(2l+1)|f_l|^2. \tag{123.16}$$

§124 一般公式的研究

以上所得的公式，原则上适用于任一场 $U(r)$ 中的散射，该场在无穷远处等于零。这些公式的应用，只归结为对式中出现的周相 δ_l 的性质的考察。

为了估计出 l 值很大时的周相 δ_l 的数量级，我们可以利用 l 很大时运动为准经典的事实(见§49)。波函数的周相此时由以下积分确定：

$$\int_{r_0}^{r}\sqrt{k^2-\frac{(l+1/2)^2}{r^2}-\frac{2mU(r)}{\hbar^2}}dr+\frac{1}{4}\pi,$$

其中 r_0 是根号内表式的一个根($r>r_0$是运动的经典允许区)。从上式中减去以下自由运动波函数的周相：

$$\int_{r_0}^{r}\sqrt{k^2-\frac{(l+1/2)^2}{r^2}}dr+\frac{1}{4}\pi,$$

并令 $r\to\infty$，按定义即得 δ_l。对于很大的 l，r_0也变得很大，因此

$U(r)$在整个积分区内都很小，我们近似地得

$$\delta_l = -\int_{r_0}^{\infty} mU(r)dr \Big/ \left[\hbar^2 \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}\right], \quad (124.1)$$

此积分(如果收敛)的数量级为

$$\delta_l \sim mU(r_0)r_0/(k\hbar^2), \quad (124.2)$$

r_0的数量级为$r_0 \sim l/k$.

如果$U(r)$在无穷远处按$1/r^n$趋于零($n>1$)，则积分(124.1)收敛而周相δ_l为有限. 反之，如果$n \leqslant 1$，积分发散，从而周相δ_l为无穷大. 这一点对任意的l都能成立，因为积分(124.1)的收敛或发散依赖于$U(r)$，在r很大处的行为，然而在远距离处(该处的$U(r)$场已很弱)，径向运动对所有的l讲来都是准经典的. 我们将在下面看到，(123.11)和(123.12)式当δ_l无穷大时将作怎样的解释.

我们先考虑总截面级数表式(123.12)的收敛性. 如果考虑到$U(r)$比$1/r$递降得更快，由(124.1)式可知，l大时周相$\delta_l \ll 1$. 因此可令$\sin^2\delta_l \approx \delta_l^2$，(123.12)式高次项之和就具有$\sum_{l=1} l\delta_l^2$的数量级. 根据级数收敛性的积分准则，我们知道，只要积分式$\int^{\infty} l\delta_l^2 dl$收敛，则所考虑的级数就是收敛的. 把(124.2)式代入并把l换成kr_0后，即得下列积分式：

$$\int^{\infty} U^2(r_0) r_0^3 dr_0,$$

如果$U(r)$在无穷远处按$1/r^n$衰减而$n>2$，这个积分收敛，从而总截面为有限. 反之，如果场$U(r)$衰减得不比$1/r^2$快，总截面就变成无穷大. 这一点的物理原因是，当场只是随距离缓慢地衰减时，小角度散射的几率变得很大. 我们可以回顾一下经典力学中的有

关情形，当粒子以很大的但是有限的碰撞参量 ρ 通过任一势场（这个场只当 $r\to\infty$ 时才等于零）时，总是要偏转一个很小的但是并不等于零的角度，因此不管 $U(r)$ 的衰减规律如何，它的总散射截面总是等于无穷大①. 这种论证在量子力学中并不成立，因为当我们讲到散射到某个角度时，这个角度必须比粒子运动方向的测不准量大得多. 如果碰撞参量的已知精确度为 $\Delta\rho$，那么它所引起的动量横向分量的测不准量为 $\hbar/\Delta\rho$，亦即角度的测不准量为 $\sim\hbar/mv\Delta\rho$.

鉴于 $U(r)$ 衰减缓慢时小角度散射占有重要的地位，这就自然地产生了这样的一个问题，$U(r)$ 即使比 $1/r^2$ 衰减得更快，$\theta=0$ 的散射振幅有没有可能仍是发散的？我们令(123.11)中的 $\theta=0$，对后面的项讲来它们的和与 $\sum\limits_{l=1} l\delta_l$ 成正比. 正如上段中所做的论证那样，当判别这个和是否收敛时，最后我们得到以下积分：

$$\int^{\infty} U(r_0)r_0^2 dr_0,$$

当 $U(r)\sim 1/r^n$ 而 $n\leqslant 3$ 时，此积分发散. 由此可见，势场的衰减不快于 $1/r^3$ 时，$\theta=0$ 处的散射振幅变成无穷大.

最后，我们来考虑周相 δ_l 本身等于无穷大的情形，它发生于 $U(r)\sim 1/r^n$ 而 $n\leqslant 1$. 根据以上所得的结论显然可以知道，当场衰减得这样慢的时候，总截面以及 $\theta=0$ 的散射振幅都将等于无穷大. 但还留下一个如何计算 $\theta\neq 0$ 的 $f(\theta)$ 问题. 首先应该注意的是，我们有下列公式②

---

① 这反映在经典力学中确定总截面的积分 $\int 2\pi\rho d\rho$ 是发散的.

② 这个公式就是 δ 函数的勒让德多项式展开，上式两边乘以 $\sin\theta P_l(\cos\theta)$ 并对 $d\theta$ 积分后即可得到直接验证. 其中偶函数 $\delta(x)$ 的积分式 $\int_0^{\infty}\delta(x)dx$ 取为 1/2.

$$\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)=4\delta(1-\cos\theta). \qquad (124.3)$$

换句话说，只要 $\theta\neq 0$ 这个和就等于零．所以对(123.11)式的散射振幅讲来，$\theta\neq 0$ 时我们可以略去每项方括号内的 1，留下

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{2i\delta_l}. \qquad (124.4)$$

如果上式右边乘一常数因子 $e^{-2i\delta_0}$ 截面不会发生改变，因为它是由模量平方 $|f(\theta)|^2$ 确定的，此时复函数 $f(\theta)$ 的周相只是改变了一个不重要的常数．另一方面，把差 $\delta_l-\delta_0$ 表成(124.1)式那样，$U(r)$ 的积分发散性就被消去，只留下一个有限的量．因此在所考虑的情形下，我们可以采用下列公式计算散射振幅

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{2i(\delta_l-\delta_0)}. \qquad (124.5)$$

§ 125 散射的幺正条件

任意场(不一定是辏力场)中的散射振幅都能满足来自一般物理要求的某些关系式．

对任意场中的弹性散射讲来，波函数在远距离处的渐近式为

$$\psi\approx e^{ikr\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}'}+\frac{1}{r}f(\mathbf{n},\mathbf{n}')e^{ikr}. \qquad (125.1)$$

这个公式与(123.3)不同之处在于，现在的散射振幅依赖于两个单位矢量的方向，沿入射粒子的方向($\mathbf{n}$)以及沿散射粒子的方向($\mathbf{n}'$)，而不光是依赖于这两个方向的夹角．

入射方向 $\mathbf{n}$ 不同的各种(125.1)式的函数，它们的任意线性组合仍代表某一可能的散射过程．把(125.1)式乘以任意系数 $F(\mathbf{n})$ 并对 $\mathbf{n}$ 的各个方向(立体角元 do)积分后，就能把这样的线性组合

写成以下积分形式:

$$\int F(\mathbf{n})e^{ikr\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}'}do+\frac{e^{ikr}}{r}\int F(\mathbf{n})f(\mathbf{n},\mathbf{n}')do. \tag{125.2}$$

由于距离 r 任意大, 第一个积分中的因子 $e^{ikr\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}'}$ 是变矢量 $\mathbf{n}$ 的方向的急剧振荡函数. 因此该积分主要由指数极值 (此时 $\mathbf{n}=\pm\mathbf{n}'$) 附近的 $\mathbf{n}$ 值所确定. 在 $\mathbf{n}=\pm\mathbf{n}'$ 的邻域中, 因子 $F(\mathbf{n})\approx F(\pm\mathbf{n}')$ 可以拿出积分号外, 然后积分得①:

$$2\pi iF(-\mathbf{n}')\frac{e^{-ikr}}{r}-2\pi iF(\mathbf{n}')\frac{e^{ikr}}{r}+\frac{e^{ikr}}{r}\int f(\mathbf{n},\mathbf{n}')F(\mathbf{n})do.$$

约去公共因子 $2\pi i/k$, 上式可写成简洁的算符形式

$$\frac{e^{-ikr}}{r}F(-\mathbf{n}')-\frac{e^{ikr}}{r}\hat{S}F(\mathbf{n}'), \tag{125.3}$$

式中

$$\hat{S}=1+2ik\hat{f}, \tag{125.4}$$

$\hat{f}$ 是由下式定义的积分算符:

$$\hat{f}F(\mathbf{n}')=\frac{1}{4\pi}\int f(\mathbf{n},\mathbf{n}')F(\mathbf{n})do. \tag{125.5}$$

$\hat{S}$ 算符称为**散射算符**(或**散射矩阵**)或者简称为 S **矩阵**, 它是由海森伯首先引入的(1943).

(125.3)中的第一项代表射向力心的波,第二项代表离开力心的波. 弹性散射中, 粒子数守恒可表为入射波和出射波的流密度相等. 换句话说,这两个波的归一化应该相同. 为此,散射算符必须是幺正的(§12),也就是说,必须有

$$\hat{S}\hat{S}^{+}=1, \tag{125.6}$$

或者把(125.4)式代入上式并互乘

---

① 计算这个积分时可把积分路径弯向 $\mu=\cos\theta$ 变量(θ 是 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 间的夹角) 的上半复平面,保持它的两端 $\mu=\pm1$ 不动. 远离这两个端点时, $e^{ikr\mu}$ 函数就很快地衰减.

$$\hat{f}-\hat{f}^{+}=2ik\hat{f}\hat{f}^{+}. \tag{125.7}$$

最后，利用定义（125.5），我们可以把散射的**幺正条件**写成以下形式：

$$f(\mathbf{n},\mathbf{n}')-f^{*}(\mathbf{n}',\mathbf{n})=\frac{ik}{2\pi}\int f(\mathbf{n},\mathbf{n}'')f^{*}(\mathbf{n}',\mathbf{n}'')do'' \tag{125.8}$$

$\mathbf{n}=\mathbf{n}'$ 时上式右边的积分正是散射总截面 $\sigma=\int|f(\mathbf{n},\mathbf{n}'')|^{2}do''$。上式左边的差值此时可以化成振幅$f(\mathbf{n},\mathbf{n})$的虚部．这样，我们就得到了弹性散射总截面和零角度散射振幅虚部之间的普遍关系式：

$$\mathrm{Im}f(\mathbf{n},\mathbf{n})=\frac{k}{4\pi}\sigma, \tag{125.9}$$

此式称为散射的**光学定理**。

散射振幅的另一个普遍性质，可以根据时间反演对称性的要求导出．在量子力学中，这种对称性表述为：如函数 ψ 描述任一可能态，那么它的复共轭函数 ψ^{*} 也对应于某一可能态（§18）．因此(125.3)式的复共轭波函数

$$\frac{e^{ikr}}{r}F^{*}(-\mathbf{n}')-\frac{e^{-ikr}}{r}\hat{S}^{*}F^{*}(\mathbf{n}')$$

也描述某种可能的散射过程．我们通过令 $-\hat{S}^{*}F^{*}(\mathbf{n}')=\Phi(-\mathbf{n}')$ 定义一个新的任意函数．利用算符 $\hat{S}$ 的幺正性就得

$$F^{*}(\mathbf{n}')=-(\hat{S}^{*})^{-1}\Phi(-\mathbf{n}')=-\tilde{\hat{S}}\Phi(-\mathbf{n}')$$

引入改变矢量 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 符号的坐标反演算符 $\hat{P}$，则可写出

$$F^{*}(-\mathbf{n}')=\hat{P}F^{*}(\mathbf{n}')=-\hat{P}\tilde{\hat{S}}\Phi(\mathbf{n}'),$$

从而得到下列时间反演波函数：

$$\frac{e^{-ikr}}{r}\Phi(-\mathbf{n}')-\frac{e^{ikr}}{r}\hat{P}\tilde{\hat{S}}\hat{P}\Phi(\mathbf{n}').$$

此式必须和原先的波函数(125.3)实质上相同、比较后表明，它导

致下列条件

$$\hat{P}\tilde{\hat{S}}\hat{P}=\hat{S}, \tag{125.10}$$

此时两个波函数只是在任意函数的记号上有差别.

把算符等式(125.10)变换成矩阵等式后，即得散射振幅的相应关系式. 转置使初末态矢量 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 对调，反演则改变它们的符号. 因此有

$$S(\mathbf{n},\mathbf{n}')=S(-\mathbf{n}',-\mathbf{n}). \tag{125.11}$$

也就是

$$f(\mathbf{n},\mathbf{n}')=f(-\mathbf{n}',-\mathbf{n}). \tag{125.12}$$

这个关系式(称为**倒易定理**)表达了这样一个明显结果：两个互为时间反演的散射过程具有相等的振幅. 时间反演把初末态对调并把态中的粒子运动方向变成反方向.

对于辏力场中的散射，以上所得的普遍公式可以简化. 这种情形下的振幅 $f(\mathbf{n},\mathbf{n}')$ 只与 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 的夹角 θ 有关. 因此(125.12)变成了一个恒等式. 幺正条件(125.8)变成

$$\operatorname{Im}f(\theta)=\frac{k}{4\pi}\int f(\gamma)f^{*}(\gamma')do'', \tag{125.13}$$

式中 γ,γ' 是 $\mathbf{n},\mathbf{n}'$ 与空间中某一固定方向 $\mathbf{n}''$ 间的夹角. 如果 $f(\theta)$ 采用展开式 (123.14)，应用球谐函数的加法定理 (c.10)，可从(125.13)式中得出分波振幅的下列关系式：

$$\operatorname{Im}f_l=k|f_l|^2. \tag{125.14}$$

这个公式也可直接从(123.15)式导出，按该式有 $|2ikf_l+1|^2=1$. 在辏力场中散射的情形下，光学定理(125.9)也很易从(123.11)和(123.12)式直接导出.

把(125.14)式改写成 $\operatorname{Im}(1/f_l)=-k$ 后，即可看出振幅 f_l 必须具有下列形式：

$$f_l = \frac{1}{g_l - ik},\tag{125.15}$$

式中的 $g_l = g_l(k)$ 是一个实量；它和周相 δ_l 的关系为

$$g_l = k\cot\delta_l\tag{125.16}$$

以后我们要多次用到这个振幅表达式.

我们来考察一下(对辏力场中的散射)以上定义的散射算符和§123 理论中所述各量的关系.

由于轨道角动量在辏力场中是守恒的，散射算符和角动量算符对易. 换句话说，S 矩阵在 l 表象中是对角的，又由于 $\hat{S}$ 算符是幺正的，它的本征值模量必等于 1，亦即必具有 $e^{2i\delta_l}$ 的形式，而 δ_l 为实数. 很易看出，这些 δ_l 和波函数的相移是一样的，使得 S 矩阵的本征值就是(123.10) 中定义的 S_l. 算符 $\hat{f} = (\hat{S} - 1)/2ik$ 的本征值就是分波振幅(123.15). 实际上，如果我们把函数 $F(\mathbf{n})$ 取作 $P_l(\cos\theta)$[从而 $F(-\mathbf{n}) = P_l(-\cos\theta) = (-1)^l P_l(\cos\theta)$]，波函数(125.3)应该等于(123.9)中一个求和项所代表的薛定谔方程之解. 因此有

$$\hat{S}P_l(\cos\theta) = S_l P_l(\cos\theta).$$

对于沿 z 轴入射的平面波讲来，(125.3)中的函数 $F(\mathbf{n})$就是 δ 函数 $F = 4\delta(1 - \cos\theta)$，其中的 θ 是 $\mathbf{n}$ 和 z 轴的夹角，这里定义的 δ 函数可参考§124 中对(124.3)所加的注，δ 函数前所选的系数是这样的，当它代入定义(125.5)式的右边时正好可以得出$f(\theta)$，这时 θ 是 $\mathbf{n}'$ 和 z 轴的夹角. 把这个 δ 函数表成(124.3)式的形状：

$$F = 4\delta(1 - \cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)\tag{125.17}$$

再把算符 $\hat{f}$ 作用在它上面，于是，正如所预期的，我们即可得到，形如(123.14)式的散射振幅.

最后，还应添加下面的说明. 从数学观点看来，幺正条件

(125.8)式说明了这样一个事实，并不是所有预先给定的函数 $f(\mathbf{n},\mathbf{n}')$ 都能成为某个场中的散射振幅. 特别是，并不是所有的函数 $f(\theta)$ 都能成为某个辏力场中的散射振幅. 根据(125.13)式，它的虚部和实部之间必须满足一定的关系. 如果把它写成 $f(\theta)=|f|e^{i\alpha}$，当模量 $|f|$ 与所有角度的关系给定以后，(125.13)式就给出一个积分方程，由它原则上可解出未知的 $\alpha(\theta)$ 周相. 换句话说，知道了散射截面(即模量平方 $|f|^2$)与所有角度的关系以后，就可在原则上复原该散射振幅. 但是这样的复原缺乏唯一性，它可以相差一个以下的变换式

$$f(\theta)\rightarrow -f^*(\theta) \tag{125.18}$$

上式能使(125.13)式保持不变[当然也使截面 $|f|^2$ 保持不变. (125.18)式的变换等价于(123.11)中所有周相 δ_l 同时变号]. 但是，这样的非唯一性是可以消除的，只要把散射振幅看作既是角度的也是能量的函数. 以后将看到(§128, §129)，作为能量函数的振幅，它的解析性质对(125.18)式的变换不是不变的.

§126 玻恩公式

在一个极为重要的情形下，即当散射场本身可以看作微扰时，能够得到散射截面的一般计算公式①. §45 中已经证明，当以下两条件之一成立时，即有当作微扰的可能：

$$|U|\ll\frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{126.1}$$

以及

$$|U|\ll\frac{\hbar v}{a}=\frac{\hbar^2}{ma^2}ka, \tag{126.2}$$

---

① 在 §123 中导出的普遍性理论中，这个近似相当于所有 δ_l 全都很小时的情形，并且要求这些周相都可从以势能为微扰的薛定谔方程中算出来(见例题 4).

式中的 a 是场 $U(r)$ 的作用范围，U 是该场主要区域内的场值的数量级．当第一个条件得到满足时，这个近似对所有的速度都能成立；第二个条件表明，它对足够快的粒子总是适用的．

根据§45，我们把波函数取成 $\psi=\psi^{(0)}+\psi^{(1)}$ 的形式，式中的 $\psi^{(0)}=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 对应于波矢为 $\mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$ 的入射粒子．根据（45.3）式我们有

$$\psi^{(1)}(x,y,z)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U(x',y',z')e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'+kR)}\frac{dV'}{R}. \quad (126.3)$$

取散射中心为原点，我们从原点到 $\psi^{(1)}$ 值的计算点引一径矢量 $\mathbf{R}_0$，把沿 $\mathbf{R}_0$ 的单位矢量记作 $\mathbf{n}'$．设体积元 dV' 的径矢量为 $\mathbf{r}'$；则有 $\mathbf{R}=\mathbf{R}_0-\mathbf{r}'$．在远离中心处，$R_0\gg r'$，因而

$$R=|\mathbf{R}_0-\mathbf{r}'|\approx R_0-\mathbf{r}'\cdot\mathbf{n}',$$

把它代入(126.3)，我们得 $\psi^{(1)}$ 的下列渐近式：

$$\psi^{(1)}\approx-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ikR_0}}{R_0}\int U(\mathbf{r}')e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'}dV'$$

（式中 $\mathbf{k}'=k\mathbf{n}'$ 是散射后粒子的波矢量）．上式和（123.3）式给出的散射振幅相比较，求得后者的表式为

$$f=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int Ue^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV, \quad (126.4)$$

式中已经变换了积分变量并且引进了矢量

$$\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}, \quad (126.5)$$

$\mathbf{q}$ 的绝对值是

$$q=2k\sin\frac{\theta}{2} \quad (126.6)$$

其中 θ 是 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的夹角，也就是散射角．

最后，把散射振幅的模量加以平方，即得下列散射到 do 立体角元中的截面表式：

$$d\sigma=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int Ue^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV\right|^2 do. \quad (126.7)$$

我们从上式看到，动量变化为$\hbar \mathbf{q}$的散射，是由U场的相应傅里叶分量的模量平方确定的。(126.7)式是由玻恩(M. Born, 1926)首先得到的。碰撞理论中通常把这个近似称为**玻恩近似**。

要注意的是，这个近似中存在着以下关系：

$$f(\mathbf{k},\mathbf{k}')=f^*(\mathbf{k}',\mathbf{k}) \tag{126.8}$$

这是正、逆两个散射过程间的振幅关系，也就是初、末态动量相互对调但不像时间反演那样改变符号的两个过程间的振幅关系。由此可见，这个散射中出现了倒易定理(125.12)式以外的另一种对称性。这种对称性与微扰论中散射振幅的值很小有密切的关系，并且可从幺正条件(125.8)式直接得到，只要在该式中略去含有f二次项的那个积分式①。

(126.7)式也可以用另一种方法得到(但是不能确定散射振幅的周相)。我们可以从一般公式(43.1)出发，该式给出的连续谱状态之间的跃迁几率为

$$dw_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}|U_{fi}|^2\delta(E_f-E_i)d\nu_f.$$

在目前情形下，这个公式要应用到动量为$\mathbf{p}$的入射粒子态跃迁到动量为$\mathbf{p}'$的并且散射到do'立体角元内的粒子态。态的间隔$d\nu_f$可以取作$d^3p'/(2\pi\hbar)^3$。把以下初末态能量差代入：

$$E_f-E_i=(p'^2-p^2)/2m,$$

得到

$$dw_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}=\frac{4\pi m}{\hbar}|U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}|^2\delta(p'^2-p^2)d^3p'/(2\pi\hbar)^3. \tag{126.9}$$

入射粒子和散射粒子的波函数都是平面波。由于我们已经把态间隔$d\nu_f$取作$\mathbf{p}/2\pi\hbar$空间的体积元，末态波函数必须按$\mathbf{p}/2\pi\hbar$

---

① 因此很明显，这种对称性即使在微扰论的二级近似中也已不复存在。这将在§130中直接证明：参考(130.13)式。

的 δ 函数归一化：

$$\psi_{\mathbf{p}'}=e^{\frac{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}, \tag{126.10}$$

初态波函数仍按单位流密度归一化：

$$\psi_{\mathbf{p}}=\sqrt{\frac{m}{p}}e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}, \tag{126.11}$$

则(126.9)具有面积的量纲，它就是微分散射截面.

(126.9)式中存在着 δ 函数意味着 $p'=p$，亦即动量的绝对值不变，这是弹性散射所应有的．变换到动量空间的球坐标中去(即把 d^3p' 改为 $p'^2dp'do'=\frac{1}{2}p'(dp'^2)do'$)并对 p'^2 积分，就能把 δ 函数去掉．积分的结果相当于把被积式中的 p' 改成 p，结果得

$$d\sigma=\frac{mp}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int\psi_{\mathbf{p}'}^{*}U\psi_{\mathbf{p}}dV\right|^2do'.$$

把(126.10)，(126.11)的函数代入上式，我们又一次得到最终表式(126.7)．

(126.7)式的形状，可以应用到 $U(x,y,z)$ 场中的散射，这个场不只是 r 的函数而且可以是坐标的任意函数．但在辏力场 $U(r)$ 的情形下，这个公式还可进一步变换．在积分

$$\int U(r)e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV$$

式中，我们采用球坐标 r,ϑ,φ，它的极轴沿着矢量 $\mathbf{q}$ 的方向，我们用 ϑ 代表极角以便区别于散射角 θ．现在可以对 ϑ 和 φ 进行积分，结果得

$$\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi U(r)e^{iqr\cos\vartheta}r^2\sin\vartheta d\vartheta d\varphi dr=4\pi\int_0^\infty U(r)\frac{\sin qr}{q}rdr.$$

把上式代入(126.4)中，即得辏力场中散射振幅的以下表式：

$$f=-\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty U(r)\frac{\sin qr}{q}rdr, \tag{126.12}$$

当 $\theta=0$(即 $q=0$)时，如果 $U(r)$ 在无穷远处的衰减不快于 $1/r^3$，

则以上积分发散(与§124中的一般结论一致).

我们注意到下列有趣事实. (126.12)式中的粒子动量 p 以及散射角 θ 只通过 q 表达出来. 因此在玻恩近似中, 散射截面对 p, θ 的依赖关系只是通过 $p\sin\frac{\theta}{2}$ 表达出来.

再回到任意场 $U(x, y, z)$, 我们来研究速度很小($ka\ll 1$)和很大($ka\gg 1$)两种极端情形. 速度很小时, 可令(126.4)式中的 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\approx 1$, 因此散射振幅为

$$f=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int UdV, \tag{126.13}$$

而当 $U=U(r)$ 时, 则有

$$f=-\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty U(r)r^2dr. \tag{126.14}$$

此时的散射呈各向同性并且与速度无关, 这和§132中的一般结论相一致.

反过来, 在高速极端情形下, 散射显著地非各向同性, 它主要是集中在张角很窄的 $\Delta\theta\sim 1/ka$ 锥体范围内的向前散射; 实际上, 由于这个锥体以外的 q 值很大, $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 因子是一个急剧振荡函数, 它与缓变函数 U 相乘后的积分结果差不多等于零.

q 值很大时的截面衰减规律并不是普适的, 它与场的具体形状有关. 如果场 $U=U(r)$ 在 $r=0$ 处或 r 的任一实数值处具有奇点, 那末积分式(126.12)主要由这个奇点的邻域所确定, 其截面按某一幂次规律衰减. 这个规律也适用于函数 $U(r)$ 没有奇点但不是偶函数的情形; 此时 $r=0$ 的邻域在积分中最为重要. 但当 $U(r)$ 是 r 的一个偶函数时, 这个积分可在形式上扩展到负的 r 值, 即沿变量 r 的整个实轴, 随后可把这个积分路线(如果 $U(r)$ 在实轴上没有奇点)移到复平面上直到碰上最近的复奇点为止. 当 q 值很大时, 积分将作指数衰减, 但是必须记住, 玻恩近似对于计算这

种指数式的小量一般讲来是不合适的(还可参考§131)。

尽管 $\Delta\theta\sim 1/ka$ 锥体内的微分散射截面与速度的关系不大，但其总散射截面(假定积分 $\int d\sigma$ 为收敛)在高能时由于锥体张角的减小而随之减小，它与锥体所张的立体角成正比，即和 $(\Delta\theta)^2\sim 1/k^2a^2$ 成正比，或者说和其能量成反比。

在碰撞理论的许多物理应用中，描述散射的下列积分通常称作**输运截面**:

$$\sigma_{tr}=\int(1-\cos\theta)d\sigma. \qquad (126.15)$$

通过类似于以上的讨论可以知道，高速时这个量是和能量的平方成反比的。

例　　题

1. 求球势阱的玻恩近似散射截面，该势阱当 $r<a$ 时 $U=-U_0$, $r>a$ 时 $U=0$.

解. 计算积分式(126.12)，得下列结果:

$$d\sigma=4a^2\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2\frac{(\sin qa-qa\cos qa)^2}{(qa)^6}do.$$

对所有角度积分后(最好取 $q=2k\sin(\theta/2)$ 为积分变量，把 do 换成 $2\pi q dq/k^2$)即得散射总截面:

$$d\sigma=\frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2\left[1-\frac{1}{(2ka)^2}+\frac{\sin 4ka}{(2ka)^3}-\frac{\sin^2 2ka}{(2ka)^4}\right].$$

极限情形下由上式得

$$ka\ll 1\text{ 时};\quad \sigma=\frac{16\pi a^2}{9}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2,$$

$$ka\gg 1\text{ 时};\quad \sigma=\frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2.$$

2. 同上题，但 $U=U_0e^{-r^2/a^2}$.

解　最好用(126.7)式计算，取 $\mathbf{q}$ 方向沿一个坐标轴，结果得

$$d\sigma=\frac{\pi a^2}{4}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 e^{-q^2a^2/2}do$$

及总截面

$$\sigma=\frac{\pi^2}{2k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2(1-e^{-2k^2a^2}).$$

这些公式的适用条件由 $U=U_0$ 的不等式(126.1)，(126.2)给出. 此外，如果指数的绝对值很大，$d\sigma$ 的公式也不能适用①.

3. 同上题，但场 $U=\frac{\alpha}{r}e^{-r/a}$.

解 计算积分式(126.12)得：

$$d\sigma=4a^2\left(\frac{\alpha ma}{\hbar^2}\right)^2\frac{do}{(q^2a^2+1)^2},$$

总截面为

$$\sigma=16\pi a^2\left(\frac{\alpha ma}{\hbar^2}\right)^2\frac{1}{4k^2a^2+1}.$$

这些公式的适用条件由 $U=\alpha/a$ 的(126.1) (126.2)式给出：$\alpha ma/\hbar^2\ll1$ 或 $\alpha/\hbar v\ll1$.

4. 求玻恩近似情形下辏力场散射的周相 δ_l.

解 对 $U(r)$ 场中运动的径向波函数 $\chi=rR$ 以及对自由运动波函数 $\chi^{(0)}$，我们有方程[见(32.10)]

$$\chi''+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}U\right]\chi=0,$$

$$\chi^{(0)''}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi^{(0)}=0.$$

第一式乘 $\chi^{(0)}$，第二式乘 χ，相减后再对 r 积分(采用 $r=0$ 处的边界条件 $\chi=0$)，我们得

$$\chi'(r)\chi^{(0)}(r)-\chi(r)\chi^{(0)\prime}(r)=\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^r U\chi\chi^{(0)}dr.$$

把 U 看作微扰，上式右边可令 $\chi\approx\chi^{(0)}$，$r\to\infty$ 时上式左边可用渐近式(33.12)和(33.20)，而在积分式中我们用精确式(33.10)代入. 结果得

---

① 这种情形下微扰论的不适用性很容易从计算二级近似的散射振幅中看出[见(130.13)]，虽然指数函数的系数比一级近似项的系数小，可是负指数只比一级项中的大一半.

$$\sin\delta_l \approx \delta_l = -\frac{\pi m}{\hbar^2}\int_0^\infty U(r)[J_{l+\frac{1}{2}}(kr)]^2 r dr.$$

这个式子也可从玻恩散射振幅(126.4)直接展成勒让德多项式并与(123.11)比较后得到(对小的 δ_l).

5. 用玻恩近似求 $U=\alpha/(r^2+a^2)^{n/2}$ 的场中 $(n>2)$ 快粒子 $(ka\gg1)$ 的总散射截面.

解 我们将看到在这种情形下，大角动量的分波振幅在散射中是主要的. 所以把(123.12)中对 l 的求和改为积分后可以算出截面；在玻恩近似下，所有的 $\delta_l\ll1$，所以

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k^2}\int_0^\infty 2l\delta_l^2 dl. \tag{1}$$

l 值大的 δ_l 可从(124.1)算出:

$$\delta_l = -\frac{\alpha m}{\hbar^2}\int_{l/k}^\infty \frac{dr}{(r^2+a^2)^{n/2}\left(k^2-\frac{l^2}{r^2}\right)^{1/2}}.$$

作替代 $r^2+a^2=(a^2+l^2/k^2)/\xi$，上式可化成熟知的欧勒积分，结果是

$$\delta_l = -\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar^2(a^2k^2+l^2)^{(n-1)/2}}\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}n-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}. \tag{2}$$

(1)式由范围 $l\sim ak\gg1$ 所确定，这就证实了所作的假定. 对该式进行积分，计算后给出

$$\sigma = \frac{\pi^2}{n-2}\left[\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\right]^2\left(\frac{m\alpha}{k\hbar^2a^{n-2}}\right)^2 \tag{3}$$

根据(126.2)，在此情形下玻恩近似成立的条件为 $m\alpha/\hbar^2ka^{n-1}\ll1$. 注意 $\sigma\sim k^{-2}$，这与前面的一般说明一致.

6. 用玻恩近似求二维场 $U=U(x,z)$ 中的散射振幅，粒子束沿 z 轴入射.

解 采用 §45 的第二个附注和汉克耳函数的渐近式:

$$H_0^{(1)}(u)\approx\sqrt{\frac{2}{\pi u}}e^{i(u-\pi/4)} \text{ 在 } u\to\infty \text{ 时},$$

我们求出在远离场轴(y 轴)的 R_0 处，波函数的修正式为

$$\psi^{(1)}\approx\frac{f(\theta)}{\sqrt{R_0}}e^{ikR_0},$$

式中的散射振幅为

$$f(\theta)=-\frac{m}{\hbar^2\sqrt{2\pi k}}e^{i\pi/4}\int U(\rho)e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho,$$

式中 $\boldsymbol{\rho}=(x,z)$ 是二维径矢，$d^2\rho=dxdz$，θ 是 xz 平面内的散射角．二维情形下，散射振幅的量纲为长度的平方根，散射截面 $d\sigma=|f|^2d\theta$ 的量纲为长度．

§127 准经典情形

我们来研究散射的量子理论过渡到经典理论极限时的方式．

不考虑散射角 θ 为零的情况，我们可把精确理论给出的散射振幅写成(124.4)的形式：

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{2i\delta_l} \tag{127.1}$$

我们知道，准经典波函数以有大的周相为特征．因此自然可假定，大的 δ_l 相当于过渡到经典散射理论这一极限情形．求和式(127.1)的值主要由 l 值大的项所决定．因而 $P_l(\cos\theta)$ 可用渐近式(49.7)来代替，该式可写成

$$P_l(\cos\theta)\approx-\frac{i}{\sqrt{2\pi l\sin\theta}}\left[e^{i(l+\frac{1}{2})\theta+i\frac{\pi}{4}}-e^{-i(l+\frac{1}{2})\theta-i\frac{\pi}{4}}\right].$$

上式代入(127.1)得

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_l\sqrt{\frac{l}{2\pi\sin\theta}}\left\{e^{i\left[2\delta_l-(l+\frac{1}{2})\theta-\frac{\pi}{4}\right]}\right.$$
$$\left.-e^{i\left[2\delta_l+(l+\frac{1}{2})\theta+\frac{\pi}{4}\right]}\right\}. \tag{127.2}$$

这些指数因子作为 l 的函数都是急剧振荡的（因为它们的周相很大），因此(127.2)式的求和中大多数的项将相互抵消．这样这个和式主要取决于这样一些 l 值，这些 l 位于指数的一个极值附近，亦即下式之根附近：

$$2\frac{d}{dl}\delta_l\pm\theta=0, \tag{127.3}$$

在此范围内级数中所含有的大量的项，其指数因子几乎保持不变（因为极值附近的指数变化缓慢），因此这些项不会相互抵消掉.

准经典情形中的周相 δ_l 可以写成以下两个周相之差当 $r\to\infty$ 时的极限值(见§124)：一个是 $U(r)$ 场中准经典波函数的周相

$$\frac{1}{4}\pi+\frac{1}{\hbar}\int_{r_0}^{r}\left\{2m[E-U(r)]-\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\Big/r^2\right\}^{1/2}dr;$$

另一个是自由运动波函数的周相(见§33)

$$kr-\frac{1}{2}l\pi,$$

因此得

$$\delta_l=\int_{r_0}^{\infty}\left\{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)-\frac{1}{r^2}\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}-k\right\}dr$$
$$+\frac{1}{2}\pi\left(l+\frac{1}{2}\right)-kr_0. \tag{127.4}$$

再将这个式子代入(127.3)式，当我们计算这个积分的导数时，必须记住积分限 r_0 也是依赖于 l 的，但是由此而产生的 kdr_0/dl 项正好和 δ_l 中 $-kr_0$ 项的导数相抵消.

$\hbar\left(l+\frac{1}{2}\right)$是粒子的角动量，在经典力学中可以写成 $m\rho v$ 的形式，其中 ρ 是碰撞参量，v 是粒子在无穷远处的速度. 作此替代后；最终(127.3)式呈以下形式：

$$\int_{r_0}^{\infty}\frac{mv\rho dr}{r^2\sqrt{2m(E-U)-(mv\rho/r)^2}}=\frac{1}{2}(\pi\mp\theta). \tag{127.5}$$

斥力场中只当式右 θ 前取负号时，上式才能有根(ρ 的根)，引力场中式右只能取正号.

(127.5)与通过碰撞参量确定散射角的经典表式(见《力学》，§18)完全相同，很易证明，从上式确实可得截面的经典表式.

为了证明这一点. 我们把(127.2)中的指数展开成 $l'=l-l_0(\theta)$ 的幂级数，其中的 $l_0(\theta)$ 由 (127.3)－(127.5) 式确定. 我们取

(127.2)中的第一项，从而取(127.3)中下面的负号(吸引)．按(127.3)有

$$[d^2\delta_l/dl^2]_{l=l_0}=\frac{1}{2}d\theta/dl_0,$$

故

$$i\left[2\delta_l-\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta-\frac{1}{4}\pi\right]\approx i\left[2\delta_{l_0}-\left(l_0+\frac{1}{2}\right)\theta-\frac{1}{4}\pi\right]$$
$$+\frac{1}{2}i\,(d\theta/dl_0)\,l'^2,$$

(127.2)中对 l 的求和现在改成在 $l'=0$ 点附近对 l' 的积分．把 l' 看作复变量，在该点附近取积分路线沿指数的最速降落方向，该方向与实轴的夹角或为$\frac{1}{4}\pi$ 或为$-\frac{1}{4}\pi$，这由 $d\theta/dl_0$ 的符号来确定．换句话说，我们令 $l'=\xi\exp\left(\pm\frac{1}{4}i\pi\right)$并对 ξ 的实数值积分；由于该积分收敛很快，积分限可延伸为$-\infty$到∞：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\left|\frac{d\theta}{dl_0}\right|\right)d\xi=\sqrt{2\pi\left|\frac{dl_0}{d\theta}\right|},$$

结果为

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\left(\frac{l_0}{\sin\theta}\left|\frac{dl_0}{d\theta}\right|\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left\{i\left[2\delta_{l_0}-\left(l_0+\frac{1}{2}\right)\theta-\frac{1}{4}\pi\right]\right\},\tag{127.6}$$

故

$$d\sigma=|f|^2\cdot 2\pi\sin\theta d\theta=2\pi\frac{l_0}{k^2}\left|\frac{dl_0}{d\theta}\right|d\theta.\tag{127.7}$$

碰撞参量为 $\rho=l_0/k$，于是我们就回到经典公式 $d\sigma=2\pi\rho d\rho$.

由此可知，经典散射(偏转角 θ 为给定)的条件是满足(127.3)

式的 l 值必须很大，这个 l 值的 δ_l 也必须很大①. 后一条件有一个简单的解释. 当粒子以碰撞参量 ρ 入射时，如果我们可以说偏转 θ 角的散射是经典的，那么这两个量的量子力学测不准值必须比较小: $\Delta\rho\ll\rho$, $\Delta\theta\ll\delta$. 散射角的测不准量为 $\Delta\theta\sim\Delta p/p$ 数量级，其中 p 是粒子动量，Δp是其横向分量的测不准量，由 $\Delta p\sim\hbar/\Delta\rho\gg\hbar/\rho$，我们有 $\Delta\theta\gg\hbar/p\rho$，故

$$\theta\gg\hbar/\rho mv. \tag{127.8}$$

把角动量 $m\rho v$ 改成 $\hbar l$，我们得$\theta l\gg1$，这就是 $\delta_l\gg1$（因为 $\delta_l\sim l\theta$，可从(127.3)看出）.

粒子的经典偏转角可以用"碰撞时间"$\tau\sim\rho/v$ 内的横动量增量 Δp 和原动量 mv 的比值来估计. 在距离 ρ 处粒子所受的力为 $F=-dU(\rho)/d\rho$；由于 $\Delta p\sim F\rho/v$，故 $\theta\sim F\rho/mv^2$. 这个估计只当 $\theta\ll1$ 时才严格成立，但即使对 $\theta\sim1$ 也能用来作出数量级的估计. 代入(127.8)中，得到下列形式的准经典散射条件:

$$|F|\rho^2\gg\hbar v. \tag{127.9}$$

这个不等式应对满足 $|U|(\rho)|\lesssim E$ 的所有 ρ 值成立.

如果场 $U(r)$ 衰减得比 $1/r$ 还快，那么对足够大的 ρ 值来讲，条件(127.9)总是不能满足的. 可是小的 θ 对应于大的 ρ；因此角度足够小的散射不再是经典的. 反之，如果场的衰减不快于 $1/r$，小角度散射就是经典的；此时大角度散射是否为经典则取决于场在小距离处的行为.

对于库仑场，$U=\alpha/r$，如果 $\alpha\gg\hbar v$，则条件(127.9)是满足的. 这个条件正好和库仑场作为微扰的条件相反. 可是我们将看到，

① (127.5)式给出的 θ 和 ρ 的关系有可能不是一一对应的：可以有不止一个 ρ 值对应于同一个 θ 值. 在这种情形下，$f(\theta)$ 是由一些具有适当 l_s 值的(127.6)式求和得到. 在 $\theta(\rho)$ 的极值处，导数 $d\rho/d\theta$ 从而还有经典微分截面 $d\sigma/do$ 都变成无穷大；接近这样的 θ 角时，经典近似当然不再成立（见题 2）.

在库仑场散射中，量子理论所得的结果总是和经典结果相一致的．

例　　题

1．求某场中准经典散射的总截面．该场在足够远处具有 $U=\alpha/r^n$ ($n>2$) 的形式．

解　由于起主要作用的是 l 大的 δ_l，所以我们用(124.1)式计算 δ_l：

$$\delta_l=-\frac{m\alpha}{\hbar^2}\int_{l/k}^{\infty}\frac{dr}{r^n\sqrt{k^2-\frac{l^2}{r^2}}}$$

$$=-\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar^2 l^{n-1}}\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}n-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)},\qquad (1)$$

这个积分的计算见§126例题5．

把(123.12)中的求和改成积分，有

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2}\int_0^{\infty}2l\sin^2\delta_l dl,$$

然后作替代 $\delta_l=u$ 并对 u 进行分部积分，以上积分式可化成伽玛函数．结果得

$$\sigma=2\pi^{n/n-1}\sin\left[\frac{\pi}{2}\cdot\frac{n-3}{n-1}\right]\Gamma\left(\frac{n-3}{n-1}\right)\left[\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\right]^{\frac{2}{n-1}}\left(\frac{\alpha}{\hbar v}\right)^{\frac{2}{n-1}},\qquad (2)$$

$n=3$ 时不定式展开后给出 $\sigma=2\pi^2\alpha/\hbar v$．

这个结果的适用条件首先是，$\delta_l\sim1$ 时有 $l\gg1$；由此给出不等式

$$m\alpha k^{n-2}/\hbar^2\gg1.$$

另一个条件是要求 $U(r)$ 在超过距离

$$r\sim\frac{l}{k}\sim(m\alpha/\hbar^2k)^{\frac{1}{n-1}}$$

（l 是从 $\delta_l\sim1$ 得到的）后，必须具有本题所给的渐近形式，这个距离在积分

(1)中起着主要作用. 如果场的渐近式只当距离 $r\gg a$ 时方能达到(其中 a 是该场的特征尺度), 我们就有条件

$$m\alpha/\hbar^2ka^{n-1}\gg 1.$$

上式给出了所能允许的速度的上限. 这种情形下, 对足够高的速度($m\alpha/\hbar^2ka^{n-1}\ll 1$), 有 $\sigma\sim k^{-2}$(参考 § 126, 题 5).

2. 在经典散射角 $\theta(\rho)$ (作为碰撞参量 $\rho=l/k$ 的函数) 的一个极值附近, 求散射的角分布.

解 $\theta(l)$ 在某个 $l=l_0$ 处具有极值, 则按(127.3)式, 该点附近的 δ_l 具有如下形式:

$$2\delta_l\approx 2\delta_{l_0}+\theta_0 l'+\frac{1}{3}\alpha l'^3,$$

其中 $\theta_0=\theta(l_0)$, $l'=l-l_0$; 在这里我们仍取(127.3)中下面的负号这一特殊情形. 对 $\theta(l)$ 函数的极大值或极小值, 常数 α 分别为负或正. 对散射振幅讲来, (127.6)改成

$$|f(\theta)|=\frac{1}{k}\left(\frac{l_0}{2\pi\sin\theta_0}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{i\left(-l'\theta'-\frac{1}{3}\alpha l'^3\right)\right\}dl',$$

其中 $\theta'=\theta-\theta_0$. 用(b.3) 把以上积分式化成艾里函数, 最后得下列散射截面[①]:

$$d\sigma=\frac{4\pi l_0}{\alpha^{2/3}k^2}\Phi^2\left(-\frac{\theta'}{\alpha^{1/3}}\right)d\theta'.$$

微分截面 $d\sigma/d\theta'$ 随进入散射的经典允许区($\alpha<0$ 时的 $\theta'>0$, 或 $\alpha>0$ 时的 $\theta'<0$)的距离的增大而减小; 在 $\theta'>0$ 点的另一侧, 它在零和逐渐衰减的一个振幅之间振荡. 在 $\theta'\alpha^{-1/3}=1.02$ 处, $d\sigma/d\theta'$ 具有极大值, 该处的 $\Phi^2=0.90$.

3. 求小角度准经典散射的角分布, 设对某个有限的 $\rho=l_0/k$ 值, 经典偏转角 θ 等于零.

解 准经典散射的假定在这里意味着 $l_0\gg 1$ 和 $\delta_{l_0}\ll 1$. 于是接近于 l_0 的 l 值在散射中是重要的. 对于小的 $l'=l-l_0$, 我们有

$$\delta_l\approx\delta_{l_0}+\frac{1}{2}\beta l'^2$$

然后按(127.3), $l'=0$ 时 $\theta=0$. 将上式代入(127.1), 把 $P_l(\cos\theta)$ 写成(49.6)

---

① 这种类型的散射在成虹理论中出现, 因此被称为虹散射.

形式，对 l 的求和又改成对 $l'=0$ 点附近的 l' 的积分①：

$$f=\frac{l_0}{ik}\exp(2i\delta_l)\int J_0(l\theta)\exp(i\beta l')^2dl'.$$

这个积分是由 $l'\sim\beta^{-1/2}$ 的区域确定的，对于 $\theta\ll\sqrt{\beta}$ 的角，我们可把 $J_0(l\theta)$ 移出积分号外并取 $l=l_0$ 处的值剩下的积分用前面所述的方法计算，结果得截面②

$$d\sigma=\frac{\pi l_0^2}{\beta k^2}J_0^2(l_0\theta)do.$$

当散射角接近于 π 时，可得类似的截面结果，如果对某个有限的(非零) ρ 值经典散射角趋于 π 的话。

§128 散射振幅的解析性质

把散射振幅看作是进行散射的粒子能量 E 的函数并把 E 形式地看作复变量，可以确立有关散射振幅的一系列重要性质。

我们来考虑一个粒子在场 $U(r)$ 中的运动，该场在无穷远处足够快(快的程度以后再指出)地趋于零。为了简化讨论，先假定该粒子的轨道角动量 l 为零。我们可把波函数 ($l=0$ 和 E 为任一给定值的薛定谔方程之解) 的渐近式写成

$$\chi\equiv r\psi=A(E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right)+B(E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right),\tag{128.1}$$

并把 E 看作复变量，当 E 为负实数时，把 $\sqrt{-E}$ 定义为正的。此波函数假定已按某一条件例如 $\psi(0)=1$ 归一化。

在左实轴上($E<0$)，(128.1)中第一项和第二项的指数因子都是实的，$r\to\infty$ 时，其中的一个是衰减的另一个是增长的。根据 χ 是实函数的条件，可知 $E<0$ 时 $A(E)$ 和 $B(E)$ 都是实函数，由此还

---

① 严格讲来，振幅中应包含来自碰撞参量 $\rho\to\infty$ 的小角度散射贡献的一项，但此项与所列出的那项相比一般讲来是很小的。

② 这种类型的散射出现于某种气象现象的理论中，称为发光散射。

能得出这样的结论，在对称于实轴的任意两点上，这两个函数具有复共轭值：

$$A(E^*)=A^*(E),\ B(E^*)=B^*(E). \tag{128.2}$$

从左实轴通过上半平面转到右实轴，即得 $E>0$ 时的波函数渐近式：

$$\chi=A(E)e^{ikr}+B(E)e^{-ikr},\quad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{128.3}$$

如果是通过下半平面转到右实轴，我们就得

$$\chi=A^*(E)e^{-ikr}+B^*(E)e^{ikr}.$$

由于 χ 应该是 E 的单值函数，这就表明

$$E>0\text{ 时},\quad A(E)=B^*(E). \tag{128.4}$$

这个关系式也可根据 $E>0$ 时 χ 函数为实量直接得出. 但由于(128.1)中根号 $\sqrt{-E}$ 不是单值的，系数 $A(E)$ 和 $B(E)$ 本身也不是单值的. 为了消除这种非单值性，复平面上要切去右实轴. 这条割线使得 $\sqrt{-E}$ 是单值的从而保证了 $A(E)$ 和 $B(E)$ 函数的单值性. 并且这两个函数在割线的上下沿具有复共轭值[(128.3)式中的 $A(E)$ 和 $B(E)$ 取割线上沿的值].

具有上述割线的复平面，我们称它为黎曼面的**物理叶**. 根据我们的定义，在整个物理叶上有

$$\mathrm{Re}\sqrt{-E}>0, \tag{128.5}$$

特别是在割线的上沿，$\sqrt{-E}$ 应该定义成为 $-i\sqrt{E}$①.

(128.3)中的两个因子 e^{ikr} 和 e^{-ikr}，从而还有 χ 中的两项，都是数量级相同的量，因此形如(128.3)的渐近式总是合理的. 在整个物理叶上，当 $r\to\infty$ 时，(128.1)式中的第一项指数衰减而第二

---

① 本节中我们考虑物理叶上散射振幅的性质. 但在以后，我们有时需要考虑(见§134)黎曼面的另一个"非物理"叶. 在这个叶上有

$$\mathrm{Re}\sqrt{-E}<0. \tag{128.5a}$$

从右半轴向下直接穿过割线即可到达这个非物理叶.

项指数增长[由于(128.5)]. 因此(128.1)式中的两项具有不同的数量级，从而这个表式作为波函数的渐近式不一定是合理的：其中的小项与大项相差过于悬殊. 为了使(128.1)式成为合理的，小项和大项之比必须不小于势能的相对数量级U/E，这正是薛定谔方程转入渐近区时被略去之项. 换句话说，场$U(r)$必须满足以下条件：

$r\to\infty$时$U(r)$的衰减快于

$$\exp\left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar}r\mathrm{Re}\sqrt{-E}\right). \tag{128.6}$$

当这个条件得到满足时，形如(128.1)的渐近式在整个物理叶上成立. 作为具有有限系数的方程之解，它对E没有奇点. 这意味着$A(E)$和$B(E)$函数除$E=0$点外在整个物理叶上是正则的，$E=0$作为割线的始点，是这两个函数的支点.

粒子在场$U(r)$中的束缚态，对应于$r\to\infty$时趋于零的波函数. 这一点意味着(128.1)式中的第二项不应出现，也就是说，分立能级对应于$B(E)$函数的各个零点. 由于薛定谔方程只有实的本征值，$B(E)$在物理叶上的所有零点都是实数(并且分布在左实轴上).

$E>0$时的$A(E)$和$B(E)$函数直接与场$U(r)$中的散射振幅有关，现说明如下. 按(33.20)式写成的χ渐近式为

$$\chi=常数\times[e^{i(kr+\delta_0)}-e^{-i(kr+\delta_0)}] \tag{128.7}$$

比较(128.3)式和(128.7)式即可看出

$$-\frac{A(E)}{B(E)}=e^{2i\delta_0(E)} \tag{128.8}$$

根据(123.15)式，角动量$l=0$的散射振幅为

$$f_0=\frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0}-1)=\frac{\hbar}{2\sqrt{-2mE}}\left(\frac{A}{B}+1\right). \tag{128.9}$$

式中的A和B取割线上沿的值.

现在把散射振幅看作是整个物理叶上的E的函数，我们就可以看出，分立能级就是这个函数的单极点. 如果场$U(r)$满足条件(128.6)，根据以上的讨论，散射振幅不再存在其它的奇点①.

我们来计算某一分立能级$E=E_0<0$极点处的散射振幅留数. 为此目的，我们先写出χ函数及其对能量的导数所满足的方程:

$$\chi''+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\chi=0,\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)''+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\frac{\partial\chi}{\partial E}=-\frac{2m}{\hbar^2}\chi,$$

第一式乘以$\partial\chi/\partial E$，第二式乘以χ，然后两式相减并对r积分得:

$$\chi'\frac{\partial\chi}{\partial E}-\chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'=\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^r\chi^2dr. \tag{128.10}$$

把上式应用于$E=E_0$和$r\to\infty$. 式右的积分当$r\to\infty$时等于1(如果束缚态波函数是按通常条件$\int\chi^2dr=1$归一化的). 式左的χ用(128.1)式代入，并且考虑到$E=E_0$点附近有:

$$A(E)\approx A(E_0)\equiv A_0,\ B(E)\approx(E+|E_0|)\frac{dB}{dE}\bigg|_{E=E_0}$$
$$\equiv\beta(E+|E_0|),$$

结果就得

$$\beta=-\frac{1}{A_0\hbar}\sqrt{\frac{m}{2|E_0|}}.$$

根据以上这些表式可以知道，在$E=E_0$点附近散射振幅的首项($l=0$的振幅)具有如下形式:

$$f=-\frac{\hbar^2A_0^2}{2m}\frac{1}{E+|E_0|}. \tag{128.11}$$

---

① $E=0$点除外，它是以前特别提到的$A(E)$和$B(E)$函数的奇点，但当$E\to0$时散射振幅仍能保持有限值(见§132).

为简短计，以后不再每次声明$E=0$点.

由此可见，分立能级处散射振幅的留数取决于相应的归一化定态波函数渐近表式中的 A_0 系数：

$$\chi=A_0\exp\left(-\frac{\sqrt{2m|E_0|}}{\hbar}r\right). \qquad (128.12)$$

现在回到散射振幅解析性质的研究，考虑不满足条件(128.6)的情形. 在这样的场中，只有(128.1)式中的增长项才是整个物理叶上薛定谔方程之解的渐近式的正确部分. 从而和以前一样，我们可以肯定 $B(E)$ 函数没有奇点.

这种条件下的函数 $A(E)$ 只能作为右实轴上 χ 渐近式中的系数(χ 中的两项在该处都是合理的)的解析延拓才能在复平面上确定. 但是这样的延拓现在会给出不同的结果，要看这种延拓是从割线的上沿还是从下沿开始的. 为了得到一个单值函数，我们规定，上半平面和下半平面中的 $A(E)$ 是分别从右实轴的上沿和下沿开始的解析延拓，割线则要一般地延及整个实轴. 这样定义的函数仍和以前一样，具有 $A(E^*)=A^*(E)$ 的性质，但一般讲来，无论在实轴的右半部和左半部它都不是实量. 从原则上讲，它也能具有奇点.

然而，我们要指出，还存在着这样的一类场，尽管不满足条件(128.6)，但 $A(E)$ 函数在物理叶上没有奇点.

为此，我们把 χ 看作具有给定 E 值(复值)的复变量 r 的函数. 在这里我们只需要考虑上半平面内的 E 值，因为上下半平面内的 $A(E)$ 函数是复共轭的. 对 Er^2 等于正实值的那些 r 值讲来，波函数(128.1)中的两项具有同一数量级，也就是回到了 $E>0$ 而 r 为实数的那种情形，此时 χ 渐近式中的两项对任一无穷远处趋于零的场 $U(r)$ 讲来都是合理的. 因此我们可以说，当 r 沿 $Er^2>0$ 的曲线趋于无穷大而 $U(r)\to 0$ 时，函数 $A(E)$ 对满足以上条件的 E 值讲来不存在奇点. 当 E 历经上半平面中所有各值时，条件 $Er^2>0$

选出 r 复平面上的右下象限．由此得出结论，当 $U(r)$ 满足以下条件时，$A(E)$ 在物理叶上也没有奇点①（Л. Д. 朗道，1961）：

r 在右半面内→∞ 时，$U(r)\to 0$． (128.13)

条件(128.6)和(128.13)包括了类型很广的一些场．以致可以这样说，散射振幅通常在两个半平面内都没有奇点．在左实轴上（如无割线它是物理叶的一部分），散射振幅具有对应于束缚态能量的奇点；当有割线存在时，还可能具有其它的奇点．

特别是，它发生于下列形式的场中：

$$U=\text{常数}\times r^{n}e^{-r/a}, \tag{128.14}$$

n 为任意．在左半轴的 $0<-E<\hbar^2/8ma^2$ 间隔内，条件(128.6)成立，因此在这一段上不需要有割线；散射振幅只能具有对应于束缚态的极点．在左半轴的其余部分，就可能有多余极点和其它奇点（S. T. Ma, 1946）．这些奇点的出现与下列事实有关，当 r 沿 $Er^2>0$ 的曲线趋向无穷大时，E 值一旦运动到左半轴的下面（在 r 复平面上，也就是上述曲线落到虚轴的左边），(128.14)式的函数不再趋于零．

其次，我们来研究 $|E|\to\infty$ 时散射振幅的解析性质．当 E 沿实轴趋向无穷大时，玻恩近似成立，散射振幅趋于零．按照前面的讨论，这种情况也发生在如果 r 的复值满足 $Er^2>0$，而 E 值沿复平面中任一直线（$\arg E=$常数）趋于无穷大时．当 r 沿 $\arg r=-\frac{1}{2}\arg E$ 的直线趋向无穷大时，如果有 $U\to 0$，并且 $U(r)$ 在该直线上没有奇点，则玻恩近似的成立条件得到满足，散射振幅仍趋于零．当 $\arg E$ 取 0 到 π 的所有各值时，$\arg r$ 取 0 到 $-\pi/2$ 的各个值．

由此得出结论，如果 $U(r)$ 在 r 的右半面内不存在奇点并在无

---

① 由于 $U(r)$ 在实轴上是一个实量，$U(r^*)=U^*(r)$；因此条件(128.13)如能在右下象限得到满足，就能在整个右半平面得到满足．

穷远处趋于零，则散射振幅在E平面各个方向的无穷远处都趋于零.

以上所讲的虽然都是针对角动量$l=0$的散射，但在实际上以上所讲的一切结论对角动量不等于零的任一分波振幅都是成立的. 推导中的唯一区别是，χ渐近式中的$e^{\pm ikr}$因子现在要改成自由运动(33.16)式的精确径向波函数①.

$l\neq0$时，(128.9)和(128.11)式要作某些改变. (128.7)式现在改成

$$\chi_l=rR_l=\text{常数}\times\left\{\exp\left[i\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)\right]\right.$$
$$\left.-\exp\left[-i\left(k-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)\right]\right\},\qquad(128.15)$$

对分波振幅f_l可得[按(123.15)式定义]

$$f_l=\frac{\hbar}{2\sqrt{-2mE}}\left[(-1)^l\frac{A}{B}+1\right].\qquad(128.16)$$

在角动量为l的$E=E_0$能级附近，散射振幅中的首项由下式给出：

$$f\approx(2l+1)f_lP_l(\cos\theta)$$
$$=(-1)^{l+1}\frac{\hbar^2A_0^2}{2m}\frac{1}{E+|E_0|}(2l+1)P_l(\cos\theta),$$
$$(128.17)$$

用以代替(128.11)式.

§129 色散关系

上节中我们研究了具有给定l值的分波散射振幅的解析性质，我们看到，这些性质由于有可能出现“多余”奇点以及无穷远处

① 这些函数的极限表式(33.17)只当$E>0$时才能应用；在E平面的其余部分，χ函数中的两项具有不同的数量级，引用这种极限表式后，对χ函数所引起的误差一般要大于薛定谔方程中略去U所引起的误差.

的非正则性而被复杂化了. 总振幅作为具有给定散射角值的能量的函数，显然具有类似的性质. 可是，零角度的散射振幅构成一个例外，我们现在要指出，它的解析性质是比较简单的.

写出进行散射的粒子波函数的薛定谔方程:

$$\Delta\psi+k^2\psi=\frac{2mU}{\hbar^2}\psi, \tag{129.1}$$

我们把它形式地看作右边不等于零的一个波动方程，亦即看作电动力学中熟知的推迟势方程.

这个方程的描述在远离中心的 R_0 处沿 $\boldsymbol{k}'$ 方向"辐射"的解，具有以下形式(见《场论》§66):

$$\psi_{散射}=-\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikR_0}}{R_0}\int\frac{2mU}{\hbar^2}\psi e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}dV. \tag{129.2}$$

这个表式在目前情形下代表散射粒子的波函数，e^{ikR_0}/R_0 的系数给出散射振幅 $f(\theta,E)$. 特别是，如令 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}$($\boldsymbol{k}$ 是入射粒子的波矢量)，即得零角度散射振幅:

$$f(0,E)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\psi e^{-ikz}dV \tag{129.3}$$

(已取 z 轴沿 $\boldsymbol{k}$ 方向). 这个表式当然只有形式上的意义，因为被积函数中仍含有未知波函数. 但对作为能量 E 的函数的 $f(0, E)$ 这个量讲来，可从上式引出有关它的解析性质的一些结论①.

被积函数中的函数 ψ 当 r 很大时由入射波和出射波两部分所组成. 后者与 e^{ikr} 成正比，因此所对应的那部分被积函数内含有 $e^{ik(r-z)}$因子. 另一方面，复平面(从右实轴割线的上沿出发)上 ik 被 $-\sqrt{-2mE}/\hbar$ 所代替，并在物理叶上到处有 $\mathrm{Re}\sqrt{-E}>0$. 由于 $r\geqslant z$, $\mathrm{Re}[ik(r-z)]<0$，这个积分对任意的复 E 值收敛. 至于 ψ 中与 e^{ikz} 成正比的入射波部分，它的指数因子在积分中被消去，因

① 当然已经假定，当 $r\to\infty$ 时，场 $U(r)$ 衰减得足够快，使得 $f(0, E)$是存在的(当 $E>0$ 时)，见 §124.

而这一部分也是收敛的.

积分(139.3)中的函数ψ作为薛定谔方程之解对所有的复E值都是唯一地定义了的，它除了平面波外只含有$r\to\infty$时衰减的那一部分. 因此整个收敛积分(129.2)也是唯一地确定了的，所以它的奇点只能通过ψ变成无穷大才能产生. 这种情况发生在分立能级处①.

很易证实，当$|E|\to\infty$时，$f(0,\ E)$保持有限. 当$|E|$很大时，(129.1)式的薛定谔方程中可以略去含有U之项，从而使ψ中只剩下平面波 $\psi\sim e^{ikz}$. 结果使(129.2)式变成

$$f(0,\infty)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int UdV,$$

这和零角度散射的($q=0$的)玻恩振幅(126.4)相一致，我们把它记作$f_B(0)$.

由此得出结论，零角度的散射振幅在整个物理叶(包括无穷远处)上是正则的，只有左实轴上分立能级处的极点是例外②.

现在来研究积分式

$$\frac{1}{2\pi i}\int_C\frac{f(0,E')-f_B}{E'-E}dE',\qquad(129.4)$$

所选的积分路线见图46，它由一个无穷远处的圆和绕右半轴割线的曲线所组成. 沿圆弧的积分等于零，因为$f(0,\infty)-f_B=0$.

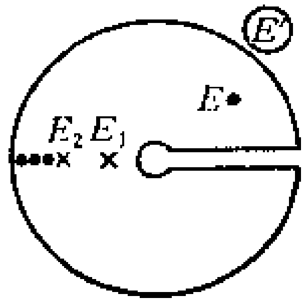


图 46

① 为避免误解，我们必须强调指出，这里所讨论的ψ是指系统的总波函数，它的归一化条件就是渐近表式中平面波前的系数等于1[见(123.3)式]. 上节中我们研究的是这个波函数的ψ_l部分，ψ_l具有确定的角动量值l并且假定已按某种任意方式归一化. 如果把总波函数按函数组ψ_l展开，则在展式中ψ_l前含有一个正比于$1/B_l$的系数；以$l=0$的(128.3)式函数为例，它在ψ的展式中呈以下形式：

$$\text{常数}\times\frac{1}{r}\times\frac{1}{B}[(A+B)e^{ikr}-2iB\sin kr].$$

因此在函数$B_l(E)$的零点处，也就是在分立能级处，ψ变成无穷大.

② 以上的证法属于Л.Д.Фаддеев(1958).

沿割线两沿积分后给出

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\mathrm{Im}f(0,E')}{E'-E}dE';$$

上式中已经采用了 § 128 中对物理振幅所作的定义，对正实值的 E，这个物理振幅是由割线的上沿给出的，割线的下沿则给出复共轭值。

另一方面，根据科希定理，积分式(129.4)应等于 $f(0,E)-f_B$ 再加上被积函数 $\dfrac{f(0,E')}{E'-E}$ 在各极点 $E'=E_n$ 处的留数 R_n，其中的 E_n 就是各个分立能级的能量，这些留数可以用(128.17)式确定并等于

$$R_n=\frac{d_n}{E_n-E},\ d_n=-(-1)^{l_n}(2l_n+1)\frac{\hbar^2A_{0n}^2}{2m}, \tag{129.5}$$

l_n 是能量为 E_n 的状态的角动量．因此得

$$f(0,\ E)=f_B+\frac{1}{\pi}\int_0^\infty\frac{\mathrm{Im}f(0,E')}{E'-E}dE'+\sum_n\frac{d_n}{E-E_n}. \tag{129.6}$$

此式称为**色散关系**，它用 $E>0$ 的 $f(0,\ E)$ 的虚部值确定物理叶上任一点的 $f(0,E)$ 值(D. Y. Wong, 1957; N. Khuri, 1957)．

当 E 点趋于割线的上沿时，(129.6)式中沿实轴的积分应从下面绕过 $E=E'$ 极点，如果作一个无限小的半圆绕过这一点(图 47)，

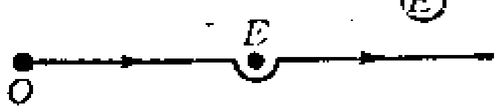


图 47

(129.6)式右边积分的相应部分给出 $i\mathrm{Im}f(0,\ E)$，剩下从 0 到∞的积分必须取作主值．结果得

$$\mathrm{Re}f(0,E)=f_B+\frac{1}{\pi}P\int_0^\infty\frac{\mathrm{Im}f(0,E')}{E'-E}dE'+\sum_n\frac{d_n}{E-E_n}, \tag{129.7}$$

$E>0$ 的零角度散射振幅的实部就可以通过它的虚部来确定．可以

提及的是，根据(125.9)式，后者直接和总散射截面相联系。

§130 动量表象中的散射振幅

散射振幅的概念中只含有散射粒子的初末态动量的方向。因此自然地也能在动量表象中表述散射问题，在此表象中并不存在过程的空间分布问题。下面我们来看怎样做到这一点。

首先，我们把原来的薛定谔方程变换到动量表象：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r})+[U(\mathbf{r})-E]\psi(\mathbf{r})=0, \tag{130.1}$$

把坐标波函数变到动量表象，亦即变成它的傅里叶分量

$$a(\mathbf{q})=\int\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV, \tag{130.2}$$

反之有

$$\psi(\mathbf{r})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int a(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3q. \tag{130.3}$$

(130.1)式乘以 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 并对 dV 积分。第一项作两次分部积分后给出

$$\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Delta\psi(\mathbf{r})dV=\int\psi(\mathbf{r})\Delta e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV=-\mathbf{q}^2a(\mathbf{q}).$$

第二项中，$\psi(\mathbf{r})$ 用(130.3)代入，我们得

$$\int U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV=\iint U(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}a(\mathbf{q}')e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}}dVd^3q'/(2\pi)^3$$

$$=\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')a(\mathbf{q}')d^3q'/(2\pi)^3,$$

式中的 $U(\mathbf{q})$ 是场 $U(\mathbf{r})$ 的傅里叶分量①：

$$U(\mathbf{q})=\int U(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV,$$

因此薛定谔方程在动量表象中变成

① 为方便计，我们把 $\mathbf{q}$ 写成为傅里叶分量的宗量，不作下标处理。

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m}-E\right)a(\mathbf{q})+\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')a(\mathbf{q}')\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}=0, \quad (130.4)$$

注意这是一个积分方程，不是微分方程.

描述动量为 $\hbar\mathbf{k}$ 的粒子散射的波函数具有以下形式:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}+\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (130.5)$$

式中的 $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 函数，它的渐近式($r\to\infty$时)是一个射出球面波．上式的傅里叶分量为

$$a_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})=(2\pi)^3\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})+\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) \quad (130.6)$$

此式代入(130.4)，得 $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ 函数的以下方程①:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k^2-q^2)\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})=U(\mathbf{q}-\mathbf{k})+\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}')d^3q'/(2\pi)^3. \quad (130.7)$$

用下式定义的未知函数代替 $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$，对上式进行变换:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})=\frac{2m}{\hbar^2}\frac{F(\mathbf{k},\mathbf{q})}{q^2-k^2-i0}, \quad (130.8)$$

这就消去了(130.7)式系数中 $q^2=k^2$ 处的奇点，该式变成

$$F(\mathbf{k},\mathbf{q})=-U(\mathbf{q}-\mathbf{k})-\frac{2m}{\hbar^2}\int\frac{U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')F(\mathbf{k},\mathbf{q}')}{q'^2-k^2-i0}\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}, \quad (130.9)$$

其中的 $i0$ 代表 $\delta\to+0$ 时 $i\delta$ 的极值，它包括在定义(130.8)中，目的是使(130.9)式的积分具有给定的意义，因为它确立了绕过 $q^2=k^2$ 点的方式(参考 §43)．我们来证明，这样的积分方式相当于使以下函数具有所需要的渐近形式:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{2m}{\hbar^2}\int\frac{F(\mathbf{k},\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2-k^2-i0}\frac{d^3q}{(2\pi)^3}. \quad (130.10)$$

为此，我们令 $d^3q=q^2dqdo_{\mathbf{q}}$ 并先对 $do_{\mathbf{q}}$ 积分，即对矢量 $\mathbf{q}$ 相对

① 根据 δ 函数的性质，乘积 $(q^2-k^2)\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})$ 乘任一函数 $f(\mathbf{q})$ (在 $\mathbf{q}=\mathbf{k}$ 处无奇点)后对 d^3q 积分等于零．在这个意义下，可令 $(q^2-k^2)\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})\equiv0$.

于 r 的各个方向积分．这类积分早已在(125.2)第一项的变换中做过；在 r 大的区域内，结果是

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=-\frac{2m}{\hbar^2}\frac{2\pi i}{r}\int_0^{\infty}\frac{F(\mathbf{k},q\mathbf{n}')e^{iqr}-F(\mathbf{k},-q\mathbf{n}')e^{-iqr}}{q^2-k^2-i0}\frac{qdq}{(2\pi)^3},$$

其中 $\mathbf{n}'=\mathbf{r}/r$，或者

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=-\frac{im}{2\pi^2\hbar^2 r}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{F(\mathbf{k},q\mathbf{n}')e^{iqr}qdq}{q^2-k^2-i0}.$$

被积函数在 $q=k+i0$ 和 $q=-k-i0$ 处具有极点； q 复平面上的积分路线分别从下面和从上面绕过这两点（图 48a）．这条积分路线可以稍为移动到上半平面内，用一条平行于实轴的直线和一个绕 $q=k$ 极点的封闭圈来代替(图 48b)．



(a)　　　　(b)

图　48

沿直线的积分当 $r\to\infty$ 时趋于零(因为被积函数中含有 $e^{-r\,\mathrm{Im}\,q}$ 因子)，沿封闭圈的积分等于被积函数在极点 $q=k$ 处的留数乘以 $2\pi i$．最后结果为

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}F(k\mathbf{n},k\mathbf{n}'),\tag{130.11}$$

式中 $\mathbf{n}$ 为 $\mathbf{k}$ 方向的单位矢量．我们已经导出了所需的波函数渐近式，而散射振幅为

$$f(\mathbf{n},\mathbf{n}')=\frac{m}{2\pi\hbar^2}F(k\mathbf{n},k\mathbf{n}').\tag{130.12}$$

可见散射振幅由满足积分方程(130.9)的 $F(\mathbf{k},\ \mathbf{q})$ 函数在 $q=k$ 点的值所决定．

当微扰论能用时，(130.9)式很易用叠代法求解．一级近似中略去积分项，我们有 $F(\mathbf{k},\mathbf{q})=-U(\mathbf{q}-\mathbf{k})$．下一级近似中我们把

它代入积分项内，(130.12)式的散射振幅就变成(稍改记号)

$$f(\mathbf{n},\mathbf{n}')=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\left\{U(\mathbf{k}'-\mathbf{k})+\frac{2m}{\hbar^2}\int\frac{U(\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')U(\mathbf{k}''-\mathbf{k})}{k^2-k''^2+i0}\frac{d^3k''}{(2\pi)^3}\right\},\tag{130.13}$$

其中 $\mathbf{k}=k\mathbf{n}$, $\mathbf{k}'=k\mathbf{n}'$. 第一项与一级近似(126.4)相同；第二项表明二级近似对散射振幅的贡献①.

从(130.13)可得§126中提到的一个结论：即使在二级近似中，散射振幅也已失去(126.8)式的对称性. 初看起来，(130.13)的积分项对初末态的对调似乎也是对称的. 实际不然，因为取复共轭表式后，积分路线及其绕过极点的方式已被改变.

§131 高能散射

如果势能与 $\hbar^2/ma^2$(a 和通常一样是势场的作用距离)相比并不小，就有可能发生一种情况，此时散射粒子的能量很大，使得

$$|U|\ll E\sim\frac{\hbar^2}{ma^2}(ka)^2,\tag{131.1}$$

但还满足条件

$$|U|\gtrsim\frac{\hbar^2}{ma^2}ka=\frac{\hbar v}{a};\tag{131.2}$$

当然，我们假定了

$$ka\gg1.\tag{131.3}$$

在这种情形下，虽是快粒子散射，但玻恩近似不适用：条件(126.1)和(126.2)都不满足.

考察这种情形，我们可用(45.9)的波函数表式：

---

① 这个结果不用动量表象当然也很易得到. 二级近似与一级近似式的差别在于把(130.13)中大括号内的表式改成 $U(\mathbf{k}'-\mathbf{k})$，这可从(43.1)和(43.6)式的比较中明显看出.

$$\psi=e^{ikz}F(\mathbf{r}),\quad F(\mathbf{r})=\exp\left(-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z}Udz\right). \qquad (131.4)$$

应用此式时，能量只需满足条件$|U|\ll E$. §45中曾经指出，上式只对$z\ll ka^2$成立，所以它不能立即延伸到渐近式(123.3)得以成立的距离处. 可是我们并不需要这样做；计算散射振幅时，知道$a\ll z\ll ka^2$区间内的波函数已经足够，此时$F(\mathbf{r})$指数中的积分可以延伸到无穷远：

$$\psi=e^{ikz}S(\boldsymbol{\rho}), \qquad (131.5)$$

其中的记号

$$S(\boldsymbol{\rho})=e^{2i\delta(\boldsymbol{\rho})},\ \delta(\boldsymbol{\rho})=-\frac{1}{2\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty}Udz, \qquad (131.6)$$

$\boldsymbol{\rho}$是xy平面内的径矢.

快粒子散射主要发生在小角度，这是我们现在要考虑的. 由于动量的改变$\hbar\mathbf{q}$比较小($q\ll k$)，矢量$\mathbf{q}$可以看成垂直于入射粒子的波矢$\mathbf{k}$，也就是位于xy平面内. 散射波可从(131.5)减去入射波e^{ikz}($z\to-\infty$的(131.4)式)后得到. 波矢为$\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{q}$的散射振幅和散射波的相应傅里叶分量成正比①：

$$f\sim\int[S(\boldsymbol{\rho})-1]e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho$$

($d^2\rho=dxdy$). 这个表式中的比例系数可通过与玻恩近似极限情形的比较而导出(见下面).

这个计算也可用一个不同的方法来进行，它能直接导出一个完全确定的表式. 为此我们采用(129.2)并把(131.4)的ψ代入. 由于按(45.8)有

$$\frac{2m}{\hbar^2}UF=2ik\frac{\partial F}{\partial z},$$

① 求散射振幅的这种方法类似于讨论夫琅和费衍射(《场论》，§61)时所用的方法. 衍射效应使得(131.4)对$z\gtrsim ka^2$不适用.

得散射振幅(e^{ikR_0}/R_0 的系数)

$$f=\frac{k}{2\pi i}\int\frac{\partial F}{\partial z}e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}dxdydz$$

$$=\frac{k}{2\pi i}\int[F(z=\infty)-F(z=-\infty)]e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}dxdy,$$

把F的表式代入,最后得①

$$f=\frac{k}{2\pi i}\int[S(\boldsymbol{\rho})-1]e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho. \tag{131.7}$$

如果能量很高,以致 $\delta\sim|U|a/\hbar v\ll1$,玻恩近似成立:展开 $S-1\approx2i\delta$,由(131.7)得

$$f=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int Ue^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho dz,$$

与(126.4)式一致.

应用光学定理(125.9),我们可以(131.7)导出散射总截面.零角度的散射振幅就是 $\mathbf{q}=0$ 的 f 值.因此得

$$\sigma=\int2\mathrm{Re}(1-S)d^2\rho=\int4\sin^2\delta(\boldsymbol{\rho})d^2\rho. \tag{131.8}$$

被积函数可看作碰撞参量在 $d^2\rho$ 范围内的粒子散射截面②.

(131.7)式并没有预先假定势场是辏力场.对辏力场讲来,值得看一下怎能从精确的一般公式(123.11)直接导出此式.

根据条件(131.1)—(131.3),散射中起主要作用的是角动量l大的分波振幅.因此波函数满足准经典条件,我们可用(124.1)式的 δ_l.令该式中的 $r_0\approx l/k$, $r^2=z^2+l^2/k^2$,我们得

---

① 两维情形下,$U(x,z)$场中的散射振幅由以下类似的公式确定:

$$f=\sqrt{\frac{k}{2\pi i}}\int[S(x)-1]e^{-iqx}dx. \tag{131.7a}$$

$|f|^2d\theta$ 是沿 y 轴单位长度内的散射截面,θ 为 xz 平面内的散射角;尚可参考§125题6.

② §152中,将给出被多粒子系统所散射的情形下(131.7)和(131.8)式的推广.

$$\delta_l \approx -\frac{m}{\hbar^2}\int_{l/k}^{\infty}\frac{U(r)dr}{\sqrt{k^2-l^2/r^2}} = -\frac{m}{\hbar^2 k}\int_0^{\infty} U[\sqrt{z^2+l^2/k^2}]dz,$$

这与(131.6)中 $\rho = l/k$ 时的 $\delta(\rho)$ 值一致①. 其次，小角度 $(\theta \ll 1)$ 时 l 大的勒让德多项式可取(49.6)的形式:

$$P_l(\cos\theta) \approx J_0(\theta l) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-i\theta l\cos\varphi}d\varphi.$$

上式代入(123.11)并把求和(对大的 l)改成积分，我们得

$$f = \frac{1}{\pi}\iint_0^{2\pi} f_l e^{-i\theta l\cos\varphi} d\varphi l dl$$

$$= \frac{k^2}{\pi}\int f_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}} d^2\rho, \tag{131.9}$$

式中 $\mathbf{q}$ 和 $\boldsymbol{\rho}$ 为两维矢量，其大小为 $q = k\theta$, $\rho = l/k$. 最后，把(123.15)的 f_l [式中 $\delta_l = \delta(l/k)$] 代入，我们回到(131.7)式.

对于轴力场中的散射，(131.7)式对 xy 面内的极角 φ $(d^2\rho = \rho d\rho d\varphi)$ 积分后，变成

$$f = -ik\int\{\exp[2i\delta(\rho)]-1\}J_0(q\rho)\rho d\rho. \tag{131.10}$$

§126 中已指出，玻恩近似不能适用于大角度的快速粒子散射，如果截面是一个指数式小量的话. 这里给出的方法在这种条件下也不能适用. 这样的情形实际上是准经典的，微扰论不能应用.

根据准经典近似的一般规则(参考 §52, §53)，按指数规律衰减的散射截面中，它的指数可以通过经典禁区中"复轨道"的研究

---

① 准经典函数 $2\hbar\delta(\rho)$ 是粒子作经典轨道运动时由场 U 所引起的作用量的改变量. 对快速粒子，轨道可取直线，从而 $2\delta(\rho)$ 等于下面两个经典作用量积分之差

$$\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{k^2-\frac{2mU}{\hbar^2}}dz - \int_{-\infty}^{\infty}kdz \approx -\frac{m}{\hbar^2 k}\int_{-\infty}^{\infty}Udz.$$

在这种意义下，此处的 $2\delta(\rho)$ 所起的作用类似于几何光学中程函的作用. 散射理论中的这种近似因而常称作程函近似. 但应强调指出，散射振幅并不还原成为它的准经典值，因为一般讲来，条件 $\theta l \gg 1$ 和 $\delta_l \gg 1$ 并不满足.

来确定。①

经典散射问题中，粒子在场$U(r)$中的散射角θ与碰撞参量ρ之间的关系为

$$\frac{1}{2}(\pi\mp\theta)=\int_{r_0}^{\infty}\frac{\rho dr}{r^2\sqrt{1-\rho^2/r^2-U/E}},\qquad(131.11)$$

r_0是最接近于力心的距离，为下式的一个根

$$1-\rho^2/r^2-U/E=0\qquad(131.12)$$

(见(127.5))．我们感兴趣的情形相当于经典粒子散射中不能偏转的角度区②．这些角度相当于(131.11)式的复数解$\rho(\theta)$(具有相应的r_0复值)．根据这样求出的函数$\rho(\theta)$以及粒子的经典轨道角动量$mv\rho$，可以算出作用量

$$S(\theta)=mv\int\rho(\theta)d\theta,\qquad(131.13)$$

式中v是粒子在无穷远处的速度．散射振幅为

$$f\sim\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\operatorname{Im}S(\theta)\right).\qquad(131.14)$$

一般讲来，(131.12)式的复根不止一个．(131.11)式中的r_0应该选取这样的一个复根，它具有最小的正虚部ImS．此外，如果$U(r)$具有复奇点，也应看作r_0的一个可能值③．

$r\sim r_0$区域在(131.11)的积分中最为重要．当E很大时，根号内的U/E项可以略去．积分后得

$$\rho=r_0\cos\frac{1}{2}\theta.\qquad(131.15)$$

---

① 关于指数因子前的系数的讨论，见 А. З. Паташинский В. Л. Покровский, И. М. Халатников, ЖЭТФ, 45, 989, 1963(Soviet Physics JETP 18, 683, 1964).

② 这里所讲的方法不但对大的E成立，而且对散射为指数式小的所有情形都成立．

③ 我们记得(见§126)，如果$U(r)$当r为实量时具有奇点，则截面不按指数规律衰减．

如果r_0是函数$U(r)$的一个奇点，它只和场的性质有关而和ρ或E无关．用(131.13)式算出S后，即得这种情形下的散射振幅为

$$f\sim\exp\left(-\frac{2mv}{\hbar}\sin\frac{1}{2}\theta\,\mathrm{Im}\,r_0\right). \qquad (131.16)$$

但如r_0取自(131.12)式的一个根，指数的形状就和场的特点有关．例如以下函数

$$U=U_0e^{-(r/a)^2}$$

(它在有限距离内无奇点)根据方程式

$$U/E=1-\rho^2/r^2\approx\sin^2\frac{1}{2}\theta$$

得

$$r_0=ia\sqrt{\ln\left(\frac{E}{U_0}\sin^2\frac{1}{2}\theta\right)}. \qquad (131.17)$$

由于它对θ的依赖性极小，r_0在(131.13)的积分中可以看作常数，结果得(131.16)式的散射振幅，其中的r_0由(131.17)式给出。

例　　题

1．对半径为a深度为U_0并满足条件(131.1) $U_0\ll\hbar^2k^2/m$的球形方势阱，求总散射截面。

解　我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}U\,dz=-2U_0\sqrt{a^2-\rho^2}.$$

根据(131.7)，向前散射振幅($\mathbf{q}=0$)为

$$\begin{aligned}f(0)&=-\frac{ik}{2\pi}\int_0^a\left[\exp\left(\frac{2iU_0}{\hbar v}\sqrt{a^2-\rho^2}\right)-1\right]2\pi\rho\,d\rho\\&=-ika^2\int_0^1(e^{2i\nu x}-1)x\,dx\\&=\frac{1}{2}ka^2\left[i-\frac{e^{2i\nu}}{\nu}-\frac{i}{2\nu^2}(e^{2i\nu}-1)\right],\end{aligned}$$

其中$\nu=U_0a/\hbar v$为"玻恩参量"．根据光学定理(125.9)，求得总截面：

$$\sigma = 2\pi a^2\left[1+\frac{1}{2\nu^2}-\frac{\sin 2\nu}{\nu}-\frac{\cos 2\nu}{2\nu^2}\right]$$

在 $\nu \ll 1$ 的(玻恩)极限情形下，上式给出 $\sigma = 2\pi a^2\nu^2$，与 §126 题 1 一致．在 $\nu \gg 1$ 的相反极限情形下，我们有 $\sigma = 2\pi a^2$，即几何截面的两倍．后一结果具有简单的含义．当 $\nu \gg 1$ 时，碰撞参量 $\rho < a$ 的所有粒子均被散射，亦即离开入射束．在这个意义下，势阱具有"吸收"球的行为；根据巴俾涅(Babinet)原理(见《场论》§61末)，总截面为"吸收"截面的两倍．

2．同题 1，但场 $U = U_0\exp(-r^2/a^2)$．

解 这种情形下

$$\int_{-\infty}^{\infty} U dz = a\sqrt{\pi} U_0 \exp(-\rho^2/a^2),$$

代人(131.7)，改变积分变量，得零角度散射振幅

$$f(0) = -\frac{1}{2} i k a^2 \int_0^{\nu\sqrt{\pi}} (e^{-iu}-1)\, du/u,$$

式中 $\nu = U_0 a/\hbar v$．故总截面为

$$\sigma = 2\pi a^2 \int_0^{\nu\sqrt{\pi}} (1-\cos u) du/u.$$

对于 $\nu \ll 1$，被积函数为 $1/2u$，截面 $\sigma = 1/2\pi a^2\nu^2$．这与 §126 题 2 ($ka \gg 1$ 时)一致．对于 $\nu \gg 1$，我们把被积函数写成 $(1-e^{-\lambda u}\cos u)/u$，含有一个小参量 λ，积分后再令它趋于零，分部积分后给出

$$\int_0^{\nu\sqrt{\pi}} (1-\cos u)\, du/u \approx \ln(\nu\sqrt{\pi})$$

$$-\int_0^{\infty} \ln u \sin u\, du = \ln(\nu\sqrt{\pi}) + C,$$

式中 C 是欧勒常数．故

$$\sigma = 2\pi a^2 \ln\{\nu\sqrt{\pi}\, e^C\},\quad \nu \gg 1.$$

3．求磁场中电子小角度散射的截面．该场集中在半径为 a 的柱形区内(Y. Aharonov and D. Bohm, 1959)．

解 令磁场沿 y 轴，它也就是柱形区的轴，并取入射电子束的方向为 x 轴．那么散射与坐标 y 无关，我们可以考虑 xz 平面内的两维问题．

柱形区外，磁场 $\mathbf{H} = 0$，但其矢势不等于零：

$$\mathbf{A} = \frac{\Phi}{2\pi}\nabla\varphi, \tag{1}$$

式中 φ 是 xz 平面内的极角，Φ 是磁通量；实际上对 xz 平面内的圆(半径 $r > a$)

面积积分，即有

$$\int H dx dz = \oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} = [\Phi\varphi/2\pi]_0^{2\pi} = \Phi.$$

势(1)改变了电子波函数(平面波)的周相；按(111.9)，我们有

$$\psi = e^{ikz}\exp(ie\Phi\varphi/2\pi\hbar c),\tag{2}$$

但是此式在沿 $z>0$ 半轴的一个窄区(宽度 $\sim a$)内不适用，因为通过磁场区域的粒子运动受到了该场的干扰。这就解释了绕原点使 φ 角增加 2π 时函数(2)出现的非唯一性。实际上从(2)式的不适用性得到，在 $z>0$ 的半轴附近有一条割线(宽度为有限)：在割线的两侧，φ 值相差 2π，例如 $\mp\pi$。

对于具有小动量转移 $q\approx k\theta$ ($qa\ll 1$、$\theta\ll 1$) 的小角度散射，横距 $x\sim 1/q\gg a$ 是重要的，割线的宽度可以略去。考虑 $z\gg|x|$ 的区域，我们还能略去 z 轴两侧 ψ 对 x 的依赖关系，得到①

$$\left.\begin{aligned}\psi = e^{ikz}F(x),\qquad F(x) &= \exp\left(-\frac{ie\Phi}{2\hbar c}\right),\quad x>0\\ &= \exp\left(\frac{ie\Phi}{2\hbar c}\right),\quad x<0\end{aligned}\right\}\tag{3}$$

"两维"散射振幅由(131.7a)式算出②。$q\neq 0$ 时我们有

$$f = \sqrt{\frac{k}{2\pi i}}\left\{\exp\left(\frac{-ie\Phi}{2\hbar c}\right)\int_0^\infty e^{-iqx}dx + \text{复共轭式}\right\}$$

计算此积分时引入 $e^{-\lambda x}$ 因子，积分后再令 $\lambda\to 0$，结果为

$$f = -\frac{1}{q}\sqrt{\frac{2k}{\pi i}}\sin\frac{e\Phi}{2\hbar c}$$

从而散射截面为

$$d\sigma = |f|^2 d\theta = \frac{2}{\pi k}\sin^2\frac{e\Phi}{2\hbar c}d\theta/\theta^2\tag{4}$$

$e\Phi/\hbar c\ll 1$ 时，我们得

$$d\sigma = \frac{e^2\Phi^2}{2\pi k\hbar^2 c^2}\frac{d\theta}{\theta^2}$$

相当于微扰论适用时的情形。

注意截面(4)和磁场强度具有周期性的依赖关系，并当 $\theta\to 0$ 时总截面是发散的，尽管磁场是集中在一个有限的空间区域内。这些都是特有的量子效应。

---

① 当衍射效应变得重要时，(3)式和(131.4)式一样，对极大的 z 值不适用。

② 早已提及，这个公式($q\neq 0$)不用势场中的薛定谔方程也能导出。

§132 慢粒子散射

假定散射粒子的速度很低，它的波长远大于场$U(r)$的作用半径a(即$ka\ll1$)，它的能量远小于这个作用半径内的场值，我们来研究这种极限情形下弹性散射的性质．解决这个问题需要弄清楚k很小时周相δ_l和波数k之间的极限关系．

当$r\lesssim a$时，精确薛定谔方程(123.7)中只能略去含有k^2的一项：

$$R_l''+\frac{2}{r}R_l'-\frac{l(l+1)}{r^2}R_l=\frac{2m}{\hbar^2}U(r)R_l. \qquad (132.1)$$

而在$a\ll r\ll 1/k$范围内，还可以略去$U(r)$项，留下

$$R_l''+\frac{2}{r}R_l'-\frac{l(l+1)}{r^2}R_l=0. \qquad (132.2)$$

这个方程的通解是

$$R_l=c_1r^l+\frac{c^2}{r^{l+1}}, \qquad (132.3)$$

常数c_1和c_2的值原则上只能通过对具体的函数$U(r)$来求解(132.1)式得到．当然，对不同的l它们是不同的．在更远的距离$r\sim1/k$处，薛定谔方程中的$U(r)$项可以略去，但k^2项不能略去，因此有

$$R_l''+\frac{2}{r}R_l'+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0, \qquad (132.4)$$

这就是自由运动的方程．它的解为(见§33)

$$R_l=c_1(-1)^l\frac{(2l+1)!!}{k^{2l-1}}r^l\left(\frac{d}{rdr}\right)^l\frac{\sin kr}{r}$$
$$+c_2(-1)^l\frac{r^l}{(2l-1)!!}\left(\frac{d}{rdr}\right)\frac{\cos kr}{r}, \qquad (132.5)$$

式中的常数已经这样选定，使得$kr\ll1$时这个解变成(132.3)式，这就保证了$kr\ll1$范围内之解(132.3)和$kr\sim1$范围内之解(132.5)

的"衔接".

最后，当 $kr\gg1$ 时，解(132.5)呈以下渐近形式(§33)：

$$R_l\approx\frac{c_1(2l+1)!!}{rk^{l+1}}\sin\left(kr-\frac{1}{2}\pi l\right)$$
$$+\frac{c_2k^l}{(2l-1)!!r}\cos\left(kr-\frac{1}{2}\pi l\right).$$

上式中两项之和可以表成以下形式：

$$R_l\approx\text{常数}\times\frac{1}{r}\sin\left(kr-\frac{1}{2}\pi l+\delta_l\right).\qquad(132.6)$$

周相 δ_l 由下式确定：

$$\tan\delta_l\approx\delta_l=\frac{c_2}{c_1(2l-1)!!(2l+1)!!}k^{2l+1}\qquad(132.7)$$

(由于 k 很小，所有的 δ_l 周相都很小).

根据(123.15)式，分波散射振幅为

$$f_l=\frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l}-1)\approx\frac{\delta_l}{k}.$$

由此得出结论，在低能极限情形下有

$$f_l\sim k^{2l}.\qquad(132.8)$$

由此可见，所有 $l\neq0$ 的分波振幅都小于 $l=0$ 的散射振幅(称为 **s 波散射**). 把它们略去后，总振幅为

$$f(\theta)\approx f_0=\frac{\delta_0}{k}=\frac{c_2}{c_1}=-\alpha,\qquad(132.9)$$

因而 $d\sigma=\alpha^2do$, 而总截面

$$\sigma=4\pi\alpha^2.\qquad(132.10)$$

上式表明，低速时的散射是各向同性的，而且截面和粒子的能量无关①. 常数 α 称为**散射长度**，其值可正可负.

① 电子被原子散射时，与 $1/k$ 相比较的作用半径 a (条件 $ka\ll1$) 可用原子半径作代表，对复杂原子，a 值可达几个玻尔半径(几个 $\hbar^2/me^2$). 由于这个半径很大，只有当电子能量差不多等于几分之一电子伏特时(满足 $ka\ll1$)，有效截面才是一个常数. 当电子能量超过这个数值时，截面对能量就有显著的依赖关系(这个现象称为冉邵尔效应，Ramsauer effect).

以上的讨论中我们默认了场$U(r)$ 在远距离处($r\gg a$)衰减得足够快，使得以上所作的忽略是合理的. 这个场究竟要衰减得多快,这是很容易弄清的. 当r很大时,(132.3)式R_l函数中的第二项远小于第一项、为了保持这一项的合理性起见,(132.2)式中保留的小项$\sim c_2/r^{l+1}r^2$应该仍大于(132.1)变到(132.2)时所略去的项$UR_l\sim Uc_1r^l$. 由此可见，如果(132.8)式对分波振幅f_l的结果是成立的，则$U(r)$的衰减必须快于$1/r^{2l+3}$. 特别是f_0值的计算，以及与能量无关的各向同性散射式(132.9)，只有当$U(r)$在远距处衰减得快于$1/r^3$时才成立.

如果场$U(r)$ 在远处按指数规律衰减，可对振幅f_l按k的幂次展开的下几项作出一定的判断. 我们在§128中已看到，这种情形下的振幅f_l作为复变量E的函数，当E为负实数时是一个实量①. 因此对(125.15)式中的函数$g_l(E)$讲来也有同样的情况:

$$f_l=\frac{1}{g_l-ik}$$

($E<0$ 时 ik 是实数). 另一方面，函数$g_l(E)$当$E>0$时也是一个实量(根据它的定义). 由此可见，函数$g_l(E)$对所有的实E值都是实的，因此可按E的整数次幂展开,也就是按k的偶次幂展开. 因此对振幅$f_l(k)$本身讲来,它就可以按ik的整数次幂展开；k的所有偶次幂项都是实的，k的奇次幂项都是虚的. 根据(132.8)式,$f_l(k)$的展开式是从$\sim\delta_l/k\sim k^{2l}$项开始的；与此相应,$g_l(k)$的展开式是从正比于$k^{-2l}$的项开始的.

当场在远处按$U\approx\beta r^{-n}$的幂次律衰减而$n<3$时，我们已经讲过，振幅为常数的(132.9)式不再成立.

现在来研究各种不同n值的情形. 当$n\leqslant1$而速度足够小时，碰撞参量ρ的所有值实际上都能满足以下条件:

---

① 当E很小时，即令U是按$e^{-r/a}$规律衰减，条件(128.6)也能得到满足.

$$\rho|U(\rho)|\gg\hbar v, \tag{132.11}$$

因此散射可以用经典公式描述[参考条件(127.9)].

当$1<n<2$时，对不太大的ρ值，不等式(132.11)在一个相当的范围内仍能得到满足；与此相应，对于不太小的角度其散射是经典的．同时还存在着这样的一个ρ值区域，它满足

$$\rho|U(\rho)|\ll\hbar v, \tag{132.12}$$

也就是微扰论的适用条件得到满足[见(126.2)].

当$n>2$时，在远距处以下不等式成立：

$$|U|\ll\frac{\hbar^2}{mr^2}, \tag{132.13}$$

因此在这个距离范围内，相互作用对散射的贡献可以用微扰论计算（而在较近的距离内，微扰论的适用条件可能不再满足）①．假定r_0是这样的一个值，当$r\gg r_0$时不等式(132.13)成立，同时又有$r_0\ll1/k$．根据(126.12)式，$r\gg r_0$区域对散射振幅的贡献由以下的积分给出：

$$-\frac{2m\beta}{\hbar^2}\int_{r_0}^{\infty}\frac{1}{r^n}\frac{\sin qr}{qr}r^2dr=-\frac{2m\beta}{\hbar^2}q^{n-3}\int_{qr_0}^{\infty}\frac{\sin\xi}{\xi^{n-1}}d\xi. \tag{132.14}$$

当$2<n<3$时，上述积分在其下限是收敛的，低速时($kr_0\ll1$)可以把这个下限改作零，因此积分和$q^{-(3-n)}$成正比，也就是和速度的负幂次成正比．此时这一项对散射振幅就是主要贡献，从而有

$$f\sim q^{-(3-n)},\qquad 2<n<3. \tag{132.15}$$

此式确定了散射截面与粒子速度以及与散射角的依赖关系.

$n=3$时，积分(132.14)在其下限为对数发散．它仍是散射振

① 此时的低速散射不会是准经典的，因为不等式(132.11)和同时要求$|U(\rho)|\leqslant E$不相容.

幅的主要部分，因此有

$$f\sim\log\frac{\text{常数}}{q},\qquad n=3. \tag{132.16}$$

$n>3$时，$r\gg r_0$区域的贡献随着$k\to0$而减小，散射则由(132.9)式的常数振幅所确定. 但是(132.14)式的贡献，不管它相对讲来比较小，由于属于"反常"而仍有一定的意义. "正常"情况是，当$U(r)$衰减得足够快时，$f(k)$可按k的整数次幂展开，并且展式中所有的实项都和k的偶次幂成正比. 当把积分(132.14)分部积分若干次后(降低分母中ξ的幂次)，我们可从中分离出含有k的偶次幂的部分剩下一个$qr_0\to0$时为收敛的积分，它与k^{n-3}成正比，一般讲来它并不是偶次幂①.

例　　题

1. 试求慢粒子对一深度为U_0半径为a的球形方势阱的散射截面.

解　假定该粒子的波数满足条件$ka\ll1$和$k\ll\varkappa$，其中$\varkappa=\frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar}$. 我们只对周相$\delta_0$感兴趣. 因此令(132.1)式中的$l=0$，得到关于函数$\chi(r)=rR_0(r)$的以下方程：

$$\chi''+\varkappa^2\chi=0,\quad(r<a)$$

$r=0$处χ等于零($r=0$时χ/r必须有限)的解为

$$\chi=A\sin\kappa r,\quad(r<a).$$

对于$r>a$，函数χ满足方程$\chi''+k^2\chi=0$(即$l=0$的(132.4)式)，故

$$\chi=B\sin(kr+\delta_0),\quad(r>a).$$

根据$r=a$处χ'/χ的连续性条件，得方程

$$\kappa\cot\kappa a=k\cot(ka+\delta_0)\approx\frac{k}{ka+\delta_0},$$

由此可定出δ_0. 结果得以下散射振幅②：

---

① 如果n是一个奇数$2p+1$，则$n-3=2p-2$是一个偶数，但在这种情形下积分(132.14)仍有一个"反常"部分，它对散射振幅的贡献是和$q^{2p-2}\log q$成正比的.

② 如果势阱的宽度和深度使得κa接近于$\pi/2$的奇倍数，那么这个公式不再适用. 对于这样的κa值讲来，负能级分立谱中存在着一个接近于零的能级(见§33，题1)，此时的散射将由下节导出的公式描述.

$$f=\frac{\tan\kappa a-\kappa a}{\kappa}.$$

$\kappa a\ll1$ 时(即 $U_0\ll\hbar^2/ma^2$)，此式给出 $\sigma=(4\pi a^2/9)(\kappa a)^4$，与玻恩近似的结果一致(见 § 126, 题 1).

2. 同题 1, 但被高度为 U_0 的一个球形"势丘"所散射

解 只要把题 1 中 U_0 改为 $-U_0$(即把 κ 改为 $i\kappa$)即得本题之解. 散射振幅为

$$f=\frac{\tanh\kappa a-\kappa a}{\kappa}.$$

在 $\kappa a\gg1$ 的极限情形下, 我们有

$$f=-a,\quad \sigma=4\pi a^2.$$

这相当于被一个半径为 a 的不透明球所散射. 注意经典力学的结果要比它小四倍($\sigma=\pi a^2$).

3. 求场 $U=\alpha/r^n$, $\alpha>0$, $n>3$ 中低能粒子的散射截面.

解 $l=0$ 的(132.1)式为

$$\chi''-\gamma^2\chi/r^n=0,\quad \gamma=\sqrt{2m\alpha}/\hbar.$$

代替换

$$\chi=\varphi\sqrt{r},\quad r=[2\gamma/(n-2)x]^{2/(n-2)}$$

上式可化到以下形式:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{d\varphi}{dx}-\left[1+\frac{1}{(n-1)^2x^2}\right]\varphi=0,$$

这是 $1/(n-2)$ 阶虚宗量 ix 的贝塞尔方程. $r=0$(即 $x=\infty$)处等于零的解为(除了一个常因子外)

$$\chi=\sqrt{r}\,H^{(1)}_{1/(n-2)}\left(\frac{1}{n-2}2i\gamma r^{-(n-2)/2}\right).$$

利用以下熟知公式:

$$H_p^{(1)}(z)=\frac{i}{\sin p\pi}[e^{-ip\pi}J_p(z)-J_{-p}(z)],$$

$$J_p(z)\approx z^p\frac{1}{2^p\Gamma(p+1)},\ (z\ll1),$$

我们可得到 χ 函数在远距处($\gamma\ll r\ll1/k$)的表式为 $\chi=$ 常数$\times(c_1r+c_2)$, 再根据 ee 值 c_2/c_1 求出散射振幅

$$f=-\left(\frac{\gamma}{n-2}\right)^{2/n-2}\frac{\Gamma\left(\frac{n-3}{n-2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{n-2}\right)}.$$

4. 求慢粒子在场U中的散射振幅，该场在远距处的衰减规律为$U\approx\beta\gamma^{-n}$, $2<n\leqslant3$.

解 散射振幅中的主项由(132.14)式给出，该式的积分下限可用零代替．积分后得

$$f=\frac{\pi m\beta}{\hbar^2}\frac{q^{n-3}}{\Gamma(n-1)\cos\frac{1}{2}\pi n},\quad 2<n<3, \tag{1}$$

对于$n=3$有

$$f=-\frac{2m\beta}{\hbar^2}\ln\frac{常数}{q}, \tag{2}$$

(1)式展成勒让德多项式，可得分波振幅(按(123.14)式定义)：

$$f_l=-\frac{\sqrt{\pi}\,m\beta}{2\hbar^2}\frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)\Gamma\left(l-\frac{n-3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+l\right)}k^{n-3}. \tag{3}$$

$n>3$时(1)式确定了散射振幅的"反常"部分，在l值满足$2l>n-3$的各分波振幅中，(3)式总是主要部分，同时(132.8)式应改成$f_l\sim k^{n-3}$.

5. 求场$U(r)=-U_0e^{-r/a}(U_0>0)$中慢粒子的散射振幅．

解 经下列变量变换后

$$x=2a\kappa e^{-r/2a},\quad \kappa=\frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar},$$

函数$\chi=rR_0$满足的(132.1)式变成

$$\frac{d^2\chi}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{d\chi}{dx}+\chi=0,$$

上式的通解为

$$\chi=AJ_0(x)+BN_0(x),$$

式中J_0和N_0为第一类和第二类贝塞尔函数．由$r=0$时$\chi=0$的条件得

$$A/B=-N_0(2\kappa a)/J_0(2\kappa a).$$

$a\ll r\ll1/k$的范围对应于$x\ll1$(当然，已假定$a\kappa e^{-1/ak}\ll1$)；此时

$$\chi\approx A+B\frac{2}{\pi}\ln\frac{1}{2}\gamma x=A+\frac{2B}{\pi}\ln\kappa a\gamma-\frac{Br}{\pi a},$$

式中$\gamma=e^C=1.78\cdots$(C是欧勒常数)．此式相当于(132.3)式，根据这样得

到的 c_1 和 c_2 值，我们求出散射振幅

$$f=-a\left(\frac{\pi A}{B}+2\ln\kappa a\gamma\right)$$

$$=\frac{a\pi}{J_0(2\kappa a)}\left[N_0(2\kappa a)-\frac{2}{\pi}\ln\kappa a\gamma J_0(2\kappa a)\right]$$

在 $\kappa a\ll 1$ 极限下，$f=2a^3\kappa^2$，这与玻恩近似(126.14)式一致．$\kappa a\gg 1$ 时有 $f=-2a\ln\kappa a\gamma$.

6．用微扰论的二级近似，求低能极限下的散射振幅(И. Я. Померанчук, 1948).

解 $k\to 0$ 时(130.13)第二项中的积分变成

$$-\int\frac{U_{-\mathbf{k}'}U_{\mathbf{k}'}}{k'^2}d^3k'=-\iint U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\frac{d^3k'}{k'^2}dVdV'$$

$$=-2\pi^2\iint\frac{U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dVdV';$$

式中应用了以下公式：

$$\int e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\frac{4\pi}{k^2}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}=\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|},$$

见《场论》，§51．故散射振幅为

$$f=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int UdV+\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^2\iint\frac{U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dVdV',\tag{1}$$

对矮力场，此式给出

$$f=-\frac{2m}{\hbar^2}\int Ur^2dr+\frac{8m^2}{\hbar^4}\iint U(r)U(r')r^2dr\cdot r'dr'.$$

(1)式中第二项总是正的(从原来的 $\mathbf{k}$ 空间中的积分形式显然可知)．故对低能散射截面讲来，斥力场($U>0$)中一级玻恩近似给出的值总是过高，而引力场($U<0$)中给出的则过低.

§133 低能共振散射

引力场中的慢粒子散射($ka\ll 1$)在以下情形下需要特别考虑，即负能级的分立谱中含有一个 s 态，它的能量小于作用范围 a 内的场值U．我们用 $\epsilon(\epsilon>0)$ 代表这个能级．进行散射的粒子能量 E 很小，接近于 ϵ，或者说差不多和该能级**共振**．我们将看到，它会导致散射截面的显著增长.

浅能级的存在，在散射理论中可以用以下论证的纯形式方法计及.

函数 $\chi=rR_0$(它的 $l=0$)的精确薛定谔方程

$$\chi''+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]\chi=0$$

中，在场的"内"区($r\lesssim a$)，与 U 相比我们可以略去 E:

$$\chi''-\frac{2m}{\hbar^2}U(r)\chi=0,\quad r\sim a, \tag{133.1}$$

反之，在"外"区，我们可以略去 U:

$$\chi''+\frac{2m}{\hbar^2}E\chi=0,\quad r\gg a. \tag{133.2}$$

(133.2)式之解和满足边界条件 $\chi(0)=0$ 的(133.1)式之解应该在某点 r_1(r_1 满足 $1/k\gg r_1\gg a$)处"衔接"起来；衔接条件就是 χ'/χ 之值必须连续. 这个比值与波函数的归一化因子无关.

但是，代替考虑 $r\sim a$ 区内的运动，我们可把外区之解的 χ'/χ 给予适当选择的边界条件推移到很小的 r 处. 由于外区之解当 $r\to0$ 时变化很慢，我们可把边界条件形式地放到 $r=0$ 点处. $r\sim a$ 区的(133.1)式中不含 E，因此替代它的边界条件也应该和粒子的能量无关. 换句话说，它应该具有以下形式:

$$[\chi'/\chi]_{r\to0}=-\kappa \tag{133.3}$$

式中 κ 是某个常数. 但由于 κ 和 E 无关，条件(133.3)一定也能应用到具有很小负能量值 $E=-|\epsilon|$ 的薛定谔方程之解上，亦即应用到粒子的定态波函数上. 对于 $E=-|\epsilon|$，我们由(133.2)式得

$$\chi=A_0e^{-r\sqrt{2m|\epsilon|}/\hbar}, \tag{133.4}$$

式中的 A_0 是一个常数，将上式代入(133.3)，可知 κ 是一个正量并等于

$$\kappa=\sqrt{2m|\epsilon|}/\hbar. \tag{133.5}$$

现在我们把边界条件(133.3)应用到自由运动波函数

$$\chi = 常数 \times \sin(kr+\delta_0),$$

它是$E>0$时(133.2)式的精确通解．由此就得所需的周相δ_0:

$$\cot\delta_0 = -\kappa/k = -\sqrt{|\epsilon|/E}. \qquad (133.6)$$

由于式中的能量E只受条件$ka\ll 1$的限制，它不须比$|\epsilon|$小，周相δ_0以及s波散射振幅不一定很小．

$l>0$的周相δ_l及其分波振幅仍是很小．因此我们仍可把总振幅看作等于s波散射振幅

$$f \approx \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0}-1) = \frac{1}{k(\cot\delta_0 - i)}.$$

把(133.6)代入上式，我们得到

$$f = -\frac{1}{\kappa+ik} \qquad (133.7)$$

以及总散射截面

$$\sigma = \frac{4\pi}{\kappa^2+k^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\frac{1}{E+|\epsilon|}. \qquad (133.8)$$

可见散射仍为各向同性，但其截面和能量有关，且在共振区($E\sim|\epsilon|$)内远大于场的作用半径的平方a^2(因为$ka\ll 1$)．需着重指出的是，(133.8)式与近距离内粒子相互作用的细节无关，而是整个地取决于共振能级的数值①．

以上公式要比推导它时所作的假定更为普遍．假定函数$U(r)$略有改变，这种改变也改变了边界条件(133.3)中的常数κ的值．适当改变$U(r)$，可使κ为零，然后变成一个小的负值。此时仍得(133.7)式的散射振幅和(133.8)式的截面．可是现在的$|\epsilon| = \hbar^2\kappa^2/2m$不过是标志场$U(r)$的一个常数，不再是该场中的一个能级了．在这种情况下，我们就说该场有一个**虚能级**，这是因为，尽管并不存在接近于零的实际能级，但该场略作改变就足以产生这

① (133.8)式首先由E. Wigner(1933)导出；本节推导方法来自H. A. Bethe and R. E. Peierls(1935)．

样的一个能级。

把(133.7)式的函数解析延拓到E的复平面上，在其左实轴上ik变成$-\sqrt{-2mE}/\hbar$（见§128），我们看到，散射振幅在$E=-|\epsilon|$处有一个极点，与§128的一般结论相一致。反之，正如我们所预料的，虚能级并不对应于物理叶上散射振幅的任何奇点，（散射振幅在非物理叶上的$E=-|\epsilon|$处有一个奇点，见276页附注）。

从形式上看来，(133.7)式相当于(125.15)式

$$f_0=\frac{1}{g_0(k)-ik}$$

中函数$g_0(k)$的展开式的首项是负的并且反常地小。为使公式精确化，我们可以计入展开式的第二项：

$$f_0=\frac{1}{-\kappa_0+\frac{1}{2}r_0k^2-ik} \tag{133.9}$$

(Л. Д. Ландау, Я. А. Смородинский, 1944)。我们可以回忆起，当场衰减得足够快时，函数$g_l(k)$可展成k的偶次幂(见§132)。在(133.9)式中，我们把$g_0(0)$值记作$-\kappa_0$，为的是保留记号κ代表(133.5)式，它与能级ϵ有关。根据以上的讨论，κ应该由能使(133.9)式中分母为零的$-ik$值给出，亦即由下式之根给出：

$$\kappa=\kappa_0+\frac{1}{2}r_0\kappa^2. \tag{133.10}$$

(133.9)式分母中的改正项$\frac{1}{2}r_0k^2$比κ_0小，因为已假定k很小，但其本身具有“正常”的数量级：系数$r_0\sim a$永远是正的（见题1）。需要强调的是，含有这一项是散射振幅公式中略去$l\neq0$的角动量贡献后的一个合理改进，它对f给出了一个相对数量级为ka的改正，而$l=1$的散射的贡献具有相对数量级$(ka)^3$。当$k\to0$时，振

幅 $f_0 \to 1/\kappa_0$，亦即 $1/\kappa_0$ 等于 § 132 中定义的散射长度 α. 而式

$$g_0(k) \equiv k\cot\delta_0 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2} r_0 k^2 \tag{133.11}$$

中的系数 r_0 称为相互作用的**有效力程**①.

对于截面，由(133.9)得

$$\sigma = \frac{4\pi}{\left(\kappa_0 - \frac{1}{2} r_0 k^2\right)^2 + k^2}.$$

如果我们略去分母中的 k^4 项(虽然包括它可能是合理的)，此式可写成[应用(133.10)式]

$$\sigma = \frac{4\pi(1 + r_0\kappa)}{k^2 + \kappa^2} = \frac{4\pi\hbar^2}{m} \frac{1 + r_0\kappa}{E + |\epsilon|}. \tag{133.12}$$

让我们回到"外"区中的束缚态波函数表式(133.4)，把它的归一化系数和以上定义的两个参量联系起来. 计算(133.9)式的函数在极点 $E = \epsilon$ 处的留数并和(128.11)式比较后，我们求出

$$\frac{1}{A_0^2} = \frac{1}{2\kappa} - \frac{1}{2} r_0. \tag{133.13}$$

第二项对第一项是一个小的改正，因为 $\kappa r_0 \sim \kappa a \ll 1$. 没有这个改正时，$A_0^2 = 2\kappa$，即

$$\chi = \sqrt{2\kappa} e^{-\kappa r}, \quad \psi = \frac{\chi}{\sqrt{4\pi}\, r} = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \tag{133.14}$$

相当于(133.14)式如能在整个空间中成立时所得的归一化.

我们扼要地讨论一下轨道角动量不等于零的散射中的共振问题. 函数 $g_l(k)$ 的展开式是从 $\sim k^{-2l}$ 的项开始的，保留展开式中的

---

① 对于两核子作用这一重要情形，这里可以列出常数 α 和 r_0 的值. 对于自旋平行的一个中子和一个质子(同位旋 $T=0$ 的态)，$a = 5.4\times10^{-13}$ cm，$r_0 = 1.7\times10^{-13}$ cm；这两个值对应于能量为 $|\epsilon| = 2.23$ MeV 的氘核基态实际能级. 对于自旋反平行的一个中子和一个质子(同位旋 $T=1$ 的态)，$a = -24\times10^{-13}$cm，$r_0 = 2.7\times10^{-13}$cm；这些值对应于 $|\epsilon| = 0.067$ MeV 的一个虚能级. 由于同位旋守恒，后一组值也适用于自旋反平行的双中子系统. 根据泡利原理，自旋平行的 nn 系统不能有 s 态.

前两项，分波振幅可写成

$$f_l=\frac{1}{-bE^{-l}(-\epsilon+E)+ik}, \tag{133.15}$$

式中 b 和 ϵ 是两个常数，且 $b>0$(见后)．共振情形对应于 E^{-l} 的系数的一个反常低值，亦即 ϵ 反常地小．但由于 E 很小，$b\epsilon E^{-l}$ 项仍可能比 k 大．

如果 $\epsilon<0$，(133.15)式中的分母有一个实根 $E\approx-|\epsilon|$，故 ϵ 是一个分立能级(具有角动量 l)①，但和 s 波散射中的共振相反，(133.15)式的振幅不会比 a 大；角动量为 $l+1$ 的共振散射的振幅仅与角动量为 l 的非共振散射振幅同一数量级．

但如 $\epsilon>0$，振幅(133.15)在 $E\sim\epsilon$ 区内具有 $1/k$ 的数量级，亦即远大于 a．这个区域的相对宽度很小：$\Delta E/\epsilon\sim(ka)^{2l-1}$．因此在这种情形下有一个锐共振．这类共振散射的产生是因为，$l\neq0$ 的一个正能级尽管不是真的分立能级，但也是准分立的：由于离心势垒的存在，低能粒子逃离此态跑到无穷远处的几率是很小的，所以该态的"寿命"比较长(见§134)．这就是为什么 $l\neq0$ 的共振散射本质上不同于 s 态(此态没有离心势垒)的原因所在．(133.15)式中 $\epsilon>0$ 的分母当 $E=E_0-i\cdot\frac{1}{2}\Gamma$ 时等于零，其中

$$E_0\approx\epsilon,\quad \Gamma=\frac{2\sqrt{2m}}{b\hbar}\epsilon^{l+\frac{1}{2}} \tag{133.16}$$

可是，散射振幅的这个极点位于非物理叶上．小量 Γ 就是准分立能级的宽度(见§134)．

最后，我们可以指出周相 δ_l 的一个有趣的性质，它很易从前面的结果中导出．我们把周相 $\delta_l(E)$ 看作能量的连续函数，它的

---

① 对于 $\epsilon<0$ 以及 E 接近于 $|\epsilon|$，

$$f_l\approx(-1)^{l+1}|\epsilon|^l/b(E+|\epsilon|)$$

与(128.17)相比较，说明 $b>0$．

值也不限于 0 到 π(参看本书上册 134 页的附注). 我们来证明下式成立:

$$\delta_l(0)-\delta_l(\infty)=n\pi, \tag{133.17}$$

式中 n 是引力场$U(r)$中角动量为 l 的分立能级数(N. Levinson, 1949).

证明时我们注意到, 在满足条件$|U|\ll\hbar^2/ma^2$的场中, 玻恩近似对所有的能量成立, 所以对所有的E 均有 $\delta_l(E)\ll1$, 由于 $E\to\infty$ 时散射振幅趋于零, 我们有 $\delta_l(\infty)=0$. 根据 §132 中的一般结论, 还有 $\delta_l(0)=0$. 这样的场中不存在分立能级(见 §45), 故 $n=0$. 现在来研究势阱$U(r)$逐渐加深时差值 $\delta_l(\Delta)-\delta_l(\infty)$的变化, Δ 是某个给定的小量, 随着这种加深, 阱的上端依次出现第一个、第二个等等的能级, 每出现一个能级, 周相 $\delta_l(\Delta)$就增加一个 π①. 加深到给定的$U(r)$时再令 $\Delta\to0$, 即得(133.17)式.

例 题

1. 试用 $r\sim a$ 的"内"区中 $E=\epsilon$ 的定态波函数表达有效力程 r_0(Я. А. Смородинский, 1948).

解 令 χ_0 为 $r\sim a$ 区内的波函数, 它已按 $r\to\infty$ 时 $\chi_0\to1$ 的条件归一化. 于是整个空间中的波函数的平方可写成 $\chi^2=A_0^2(e^{-2\kappa r}+\chi_0^2-1)$的形式. 这个表示式当 $\kappa r\gg1$ 时变成 $A_0^2e^{-2\kappa r}$, 当 $\kappa r\ll1$ 时变成 $A_0^2\chi_0^2$, 它应按下式归一化:

$$\int_0^\infty\chi^2dr=A_0^2\left(\frac{1}{2\kappa}-\int_0^\infty(1-\chi_0^2)dr\right)=1,$$

与(133.13)式比较后给出

$$r_0=2\int_0^\infty(1-\chi_0^2)dr.$$

---

① (133.6)式中, 这相当于 δ_0从 0 变到 π, 此时 k 为给定的小量, 而 κ 则从负值($-\kappa\gg k$)变到正值 $\kappa\gg k$. 当 $l\neq0$ 时, 同样可从 $k\cot\delta_l=-bE^{-l}(E-\epsilon)$中得到这个结论. 此时 $E=\Delta$ 为给定, 而 ϵ 从 $\epsilon\gg\Delta$ 变到 $-\epsilon\gg\Delta$.

根据 $U(r)<0$ 的(133.1)式，该式之解就是 χ_0，可知 $\chi_0(r)<\chi_0(\infty)=1$。因此总有 $r_0>0$。

2. 当场 $U(r)$ 变化时，求周相 δ_l 的改变。

解 对薛定谔方程

$$\chi_l''+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-\frac{l(l+1)}{r^2}-U\right]\chi_l=0$$

中的 $U(r)$ 进行变分，我们得

$$\delta\chi_l''+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-\frac{l(l+1)}{r^2}-U\right]\delta\chi_l=\frac{2m}{\hbar^2}\chi_l\delta U.$$

第一式乘 $\delta\chi_l$，第二式乘 χ_l，相减后对 r 积分，我们得

$$[\chi_l\delta\chi_l'-\chi_l'\delta\chi_l]_{r\to\infty}=\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty\chi_l^2\delta U dr,$$

上式左端用下列渐近式代入：

$$\chi_l=\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right),$$

$$\delta\chi_l=\delta(\delta_l)\cos\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)$$

（此式中选的系数 1 确定了所采用的归一化），我们得

$$\delta(\delta_l)=-\frac{2m}{k\hbar^2}\int_0^\infty\chi_l^2\delta U dr.$$

根据这个式子，我们可对作为能量连续函数的周相 δ_l 的符号问题作出某些结论，为了避免这些函数定义中的含混处(可以相差 π 的整数倍)，我们用条件 $\delta_l(\infty)=0$ 加以归一化。

先从 $U=0$ 开始，此时所有的 δ_l 等于零，逐渐增大 $|U|$，我们发现斥力场 ($U>0$) 中所有的 $\delta_l<0$，引力场 ($U<0$) 中则 $\delta_l>0$。斥力场中 $\delta_l(0)=0$，所以低能时 δ_l 很小；散射振幅因此是负的：$f\approx\delta_0/k<0$。引力场中相应地推得：只当不存在分立能级时 f 才能是正的，不然的话，当 E 很小时，δ_l 不是接近于零而是接近于 $n\pi$(见(133.17)式)，并且对 f 的符号问题不能作出结论。

3. 对半径为 a 深度为 U_0 的球形方势阱，求散射长度 α 和有效力程 r_0，设该势阱只含一个接近于零的分立能级。

解 仿照 §132 题 1 的做法，只是在阱内区与 U_0 相比我们不略去粒子能量 $E=\hbar^2k^2/2m$。得到周相 δ_0 的方程为

$$k\cot(\delta_0+ak)=K\cot aK,\ K=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0+E)}.$$

为了使阱内只含一个能级，且接近于零，必须有（见 § 33，题 1）

$$U_0=\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}(1+\Delta),\ \Delta\ll 1.$$

将前式展成 ka 和 Δ 的幂次式后，我们得

$$k\cot\delta_0\approx-\frac{\pi^2}{8a}\Delta+\frac{1}{2}ak^2,$$

故 $\alpha=1/\kappa_0=8a/\pi^2\Delta$, $r_0=a$, κ_0 值与 $\sqrt{\frac{2m|E_1|}{\hbar}}$ 一致，E_1 是阱中能级的能量值；见 § 33，题 1.

4. 对一个在球半径 a 外面等于零的势场 $U(r)$，试用周相 $\delta_0(k)$ 表出下列积分式

$$\int_0^a\chi^2dr$$

χ 为 s 态波函数(G. Lüders, 1955).

解 按(128.10)式

$$\int_0^a\chi^2dr=\frac{1}{2k}\left[\chi'\frac{\partial\chi}{\partial k}-\chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial k}\right)'\right]_{r=a},$$

式中撇号代表对 r 微分[(128.10)中对 E 的导数已改成对 $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$ 的导数]

由于在 $r=a$ 处不存在场，上式右边可采用自由运动波函数：$\chi=2\sin(kr+\delta_0)$ [按(33.20)归一化]. 结果为

$$\int_0^a\chi^2dr=2\left(a+\frac{d\delta_0}{dk}\right)-\frac{1}{k}\sin 2(ka+\delta_0)>0.$$

因为 χ^2 的积分一定是正的，上式右边也一定是正的①.

§ 134 准分立能级处的共振

能够衰变的系统，严格讲来并不存在分立能谱. 衰变时从中逸出的粒子走向无穷远处，从这一点看来，该系统的运动是无限运

---

① 这个不等式早先已由 Wigner(1955)用别的方式导出.

动，因而能谱是连续的.

但是，该系统的衰变几率有可能非常地小. 这类系统的一个简单例子是，粒子四周被一个相当高和宽的势垒所包围. 存在亚稳态的另一种可能原因是，由于弱的自旋-轨道作用，衰变时系统的自旋必须发生改变.

对于衰变几率很小的系统，我们可以引进**准定态**的概念，该态中的粒子长时期地在这个“系统之内”运动，经过相当长的一段时间间隔 τ 以后才逸出，τ 可称为所考虑准定态的**寿命**（$\tau\sim1/w$，w 为单位时间的衰变几率）. 这些态的能谱是**准分立**的，它由一串有宽度的能级所组成，**宽度**和寿命的关系为 $\Gamma\sim\hbar/\tau$［见(44.7)式］. 准分立能级的宽度小于这些能级之间的间距.

准定态的研究，可以采用下列纯形式的方法. 直到现在为止，我们总是要求薛定谔方程之解具有这样的边界条件，它的波函数在无穷远处必须是有限的. 代替这一点，现在我们来找寻这样的解，它在无穷远处是一个出射球面波，与系统衰变后逸出的粒子相对应. 由于这样的边界条件是一个复条件，我们无法断言能量本征值一定是实数. 反之，求解薛定谔方程后得到一串复值，我们把它写成以下形式：

$$E=E_0-\frac{1}{2}i\Gamma, \tag{134.1}$$

式中的 E_0 和 Γ 是两个常数，它们都是正的（见后）.

很易看出这种复能量值的物理含义. 准定态波函数中的时间因子具有以下形式：

$$e^{-\frac{i}{\hbar}Et}=e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t}e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar}t}.$$

因此按波函数的模量平方给出的所有几率都按 $e^{-\Gamma t/\hbar}$ 的规律随时

间衰减①. 特别是，发现粒子处于"系统之内"的几率是按这个规律衰减的，因此Γ值决定了该态的寿命，单位时间的衰变几率为

$$w=\Gamma/\hbar. \tag{134.2}$$

准定态波函数在远距离处(出射波)具有以下因子：

$$\exp\left[ir\sqrt{2m\left(E_0-\frac{1}{2}i\Gamma\right)}/\hbar\right],$$

$r\to\infty$时，该因子指数式地增长(根号的虚部是负的). 这些函数的归一化积分$\int|\psi|^2dV$因而是发散的. 附带说一下，这一点解决了这样一个表观矛盾；一方面$|\psi|^2$随时间衰减，另一方面可用波动方程证明它的归一化积分是一个常数.

现在来考查粒子能量接近于某一准分立能级时的波函数形式。

像§128一样，我们写出径向波函数的渐近式(在远距处)(128.1)：

$$R_l=\frac{1}{r}\left[A_l(E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right)+B_l(E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right)\right], \tag{134.3}$$

并把E看作复变量. 当E为正实值时，

$$R_l=\frac{1}{r}[A_l(E)e^{ikr}+B_l(E)e^{-ikr}],\quad k=\sqrt{2mE}/\hbar, \tag{134.4}$$

---

① 我们注意到，这一点表明了物理上Γ为正量的必要性. 但是这个条件也可以根据所设的薛定谔方程之解在无穷远处的边界条件自动地得到，也可以根据微扰论公式中绕过极点的规则(见§130)得到. 假定从分立能级n到连续谱态ν的跃迁是由恒定微扰V引起的，则能级的二级修正为[参考(33.10)]

$$E_n^{(2)}=\int\frac{|V_{n\nu}|^2}{E_n^{(0)}-E_\nu+i0}d\nu,$$

规则(43.10)给出

$$\Gamma=-2\operatorname{Im}E_n^{(2)}=2\pi\int|V_{n\nu}|^2\delta(E_n^{(0)}-E_\nu)d\nu,$$

这与跃迁几率(43.1)式一致.

并有 $A_l(E)=B_l^*(E)$ [见(128.3), (128.4)], 式中的函数 $B_l(E)$ 取在右实轴割线的上沿.

确定复能量本征值的条件,归结为渐近式(134.3)中不存在入射波. 这就意味着, $E=E_0-\frac{1}{2}i\Gamma$ 时系数 $B_l(E)$ 必须等于零:

$$B_l\left(E_0-\frac{1}{2}i\Gamma\right)=0, \tag{134.5}$$

由此可见, 准分立能级和真分立能级一样, 都是函数 $B_l(E)$ 的零点,但和真分立能级所对应的零点不同, 它们并不位于物理叶上: 我们在写出条件(134.5)时,已经假定了所求的准定态波函数来自(134.3)式的相同项, 该项在 $E>0$ 时[即(134.4)式]也是一个出射波($\sim e^{ikr}$). 可是 $E=E_0-\frac{1}{2}i\Gamma$ 点位于正实轴的下面. 从割线上沿[(134.4)式中的系数用它来定义] 到达这一点而又不离开物理叶,只有绕过 $E=0$ 点. 这样一来 $\sqrt{-E}$ 变号,出射波变成了入射波. 因此,为了保持为出射波,我们只能直接向下通过割线到达这一点,从而落到另一叶非物理叶上.

现在来研究接近于准分立能级的那些正能量值(当然,应假定 Γ 很小,否则不会存在这些接近值). 把函数 $B_l(E)$ 展成差

$$E-\left(E_0-\frac{1}{2}i\Gamma\right)$$

的幂级数,只取一级项,我们有

$$B_l(E)=\left(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma\right)b_l, \tag{134.6}$$

式中 b_l 是一个常数. 上式代入 (134.4), 得到接近准定态的以下状态波函数:

$$R_l=\frac{1}{r}\left[\left(E-E_0-\frac{1}{2}i\Gamma\right)b_l^*e^{ikr}+\left(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma\right)b_le^{-ikr}\right], \tag{134.7}$$

这个函数的周相 δ_l 由下式给出：

$$e^{2i\delta_l}=e^{2i\delta_l^{(0)}}\frac{E-E_0-\frac{1}{2}i\Gamma}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma}$$

$$=e^{2i\delta_l^{(0)}}\left(1-\frac{i\Gamma}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma}\right), \qquad (134.8)$$

其中的

$$e^{2i\delta_l^{(0)}}=(-1)^{l+1}\frac{b_l^*}{b_l}. \qquad (134.9)$$

$|E-E_0|\gg\Gamma$ 时，周相 δ_l 等于 $\delta_l^{(0)}$，因此 $\delta_l^{(0)}$ 就是远离共振的周相值。

共振区内的 δ_l 显著地随能量变化。如果利用

$$e^{2i\tan^{-1}\lambda}=\frac{e^{i\tan^{-1}\lambda}}{e^{-i\tan^{-1}\lambda}}=\frac{1+i\lambda}{1-i\lambda}$$

把(134.8)改写成以下形式：

$$\delta_l=\delta_l^{(0)}+\tan^{-1}\frac{\Gamma}{2(E-E_0)}, \qquad (134.10)$$

我们就可看到，通过整个共振区(从 $E\ll E_0$ 变到 $E\gg E_0$)后周相改变了 π。

$E=E_0-\frac{1}{2}i\Gamma$ 时，(134.7)式变成 $R_l=-(1/r)i\Gamma b_l^*e^{ikr}$。如果这个波函数是按 $|\psi|^2$ 对系统内部区域的积分等于 1 这样的条件归一化的，那么这个出射波的总流量（它等于 $v|i\Gamma b_l^*|^2$）应该等于(134.2)式的衰变几率。从而得

$$|b_l|^2=1/\hbar v\Gamma. \qquad (134.11)$$

当入射粒子的能量 E 接近于由散射系统和进行散射的粒子所组成的复合系统的某个准分立能级 E_0 时，以上所得的结果使我们

有可能求出这个粒子的弹性散射振幅. 在一般公式 (123.11)中, 对应于E_0能级的那一个l项必须用(134.8) 式代入. 这时我们得出

$$f(\theta)=f^{(0)}(\theta)-\frac{2l+1}{k}\cdot\frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma}e^{2i\delta_l^{(0)}}P_l(\cos\theta), \tag{134.12}$$

式中的$f^{(0)}(\theta)$ 是远离共振的散射振幅, 它和准定态的性质无关[它由每项中的$\delta_l=\delta_l^{(0)}$的(123.11) 式给出]①. $f^0(\theta)$称为**势散射**振幅, (134.12)中的第二项则称为**共振散射振幅**, 后者在$E=E_0-\frac{1}{2}i\Gamma$处有一个极点, 如前所述, 这个极点不在物理叶上②.

(134.12)式给出了在复合系统某一准分立能级处接近共振的弹性散射. 它的成立范围由以下要求所决定, 即差值$|E-E_0|$ 必须远小于该能级到相邻准分立能级的距离 D:

$$|E-E_0|\ll D. \tag{134.13}$$

如果所考虑的是慢粒子散射, 亦即共振区内的粒子波长远大于散射系统的尺度时, (134.12)式还可适当化简. 此时只有 s 波散射是重要的; 我们将假定 E_0 确是属于 $l=0$ 的能级. 势散射振幅就变成一个实常数 $-\alpha$(见 § 132)③. 在共振散射振幅中, 我们令 $l=0$ 并把 $e^{2i\delta_0^{(0)}}$改成 1(因为$\delta_0^{(0)}=-\alpha k\ll 1$), 从而得

---

① 如果考虑的是带电粒子被一个带电粒子系统所散射, 周相$\delta_l^{(0)}$应该采用(135.11)式.

② 注意, 慢粒子共振散射的(133.15)式, 当E接近于 $l\neq 0$ 的正能级 ϵ 时, 该式与(134.12)式中的共振项精确对应. 此时的 E_0和Γ值由(133.16)式给出. 由于E很小, 周相$\delta_l^{(0)}$也很小, 故 $e^{2i\delta_l^{(0)}}\simeq 1$.

③ 已假定散射场随距离的增大而足够快地衰减. § 145 中将把上述结果应用到原子核对慢中子的散射.

$$f(\theta)=-\alpha-\frac{\frac{1}{2}\Gamma}{k\left(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma\right)}. \qquad (134.14)$$

在$|E-E_0|\sim\Gamma$的窄区内，第二项远大于振幅α，α可以略去。但当远离共振区时，这两项可能差不多大小。

以上的推导中，我们暗中假定了能级E_0的数值本身并不太小，共振区不在$E=0$点附近。如果考虑的是复合系统第一个准分立能级处的共振，该能级与$E=0$的间距远小于它和下一个能级之间的间距(即$E_0\ll D$)，这时展开式(134.6)就不再适用了。这一点可从这样的事实看出，当$E\to0$时，(134.14)式的振幅并不趋于一常数极限，而按一般理论这正是s波散射所必需的。

我们来考虑一个准分立能级接近于零的情形，仍假定进行散射的粒子在共振区内很慢，只有s波散射是重要的。

波函数中的系数$B_l(E)$现在必须按能量E本身的幂次展开。$E=0$点是函数$B_l(E)$的一个支点，从割线上沿绕过此点到达下沿时$B_l(E)$变成$B_l^*(E)$。这意味着展开是按$\sqrt{-E}$的幂进行的，按上述方式绕过$E=0$点时它要变号。对于正的E值，我们把函数$B_0(E)$的展开式中的前几项写成以下形式：

$$B_0(E)=(E-\epsilon_0+i\gamma\sqrt{E})b_0(E), \qquad (134.15)$$

式中的ϵ_0和γ都是实常数，$b_0(E)$是能量的函数，它也能展成$\sqrt{E}$的幂级数，但在$E=0$点附近没有零点[①]。准分立能级$E=E_0-\frac{1}{2}i\Gamma$相当于延拓到非物理叶下半平面后的$E-\epsilon_0+i\gamma\sqrt{E}$因子等于零，因此$E_0$和$\Gamma$可由下式确定：

---

① 按(134.9)式，函数$b_0(E)$确定了势散射的周相。慢粒子散射中，它的展开式的首项为$b_0(E)=$常数$\times i(1+iak)$。

$$E_0-\frac{1}{2}i\Gamma-\epsilon_0+i\gamma\sqrt{E_0-\frac{1}{2}i\Gamma}=0 \qquad (134.16)$$

(为了使 E_0 和 Γ 是正的，常数 ϵ_0 和 γ 必须是正的)．例如宽度为 $\Gamma \ll E_0$ 的一个能级，相当于这些常数间具有 $\epsilon_0 \gg \gamma^2$ 的关系，这时从(134.16)式可得 $E_0=\epsilon_0$，$\Gamma=2\gamma\sqrt{\epsilon_0}$．

目前情形下(134.15)式代替了(134.6)式，随后的公式也要作相应的修改(E_0 改为 ϵ_0，Γ 改为 $2\gamma\sqrt{E}$)．散射振幅因而由(134.14)式改成下式：

$$f=-\alpha-\frac{\hbar\gamma}{\sqrt{2m}(E-\epsilon_0+i\gamma\sqrt{E})} \qquad (134.17)$$

(式中已令 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$，m 是该粒子和散射系统的折合质量)．$E\to 0$ 时这个振幅确是趋于一常数极限，从而证实了展式(134.15)的形状．

要注意的是，(134.17)式也包括了复合系统的一个真分立能级接近于零时的情形，它由 ϵ_0 和 γ 这两个常数间的适当关系所给出．如果 $|\epsilon_0|\ll\gamma^2$，对 $E\ll\gamma^2$ 的能量讲来，共振项分母中的第一项 E 可以略去不计．

再略去势散射振幅 α，我们得公式

$$f=-\frac{1}{ik-\sqrt{2m}\,\epsilon_0/\hbar\gamma}$$

和(133.7)式相同(该式中 $\kappa=-\sqrt{2m}\epsilon_0/\hbar\gamma$)．此式对应于 $E=\epsilon_0^2/\gamma^2$ 能级处的共振，这个分立能级是真的还是虚的，要看常数 κ 是正的还是负的．

§135 卢瑟福公式

库仑场中的散射从物理应用的观点看来十分重要．它的重要性还在于，这种情形下量子力学的碰撞问题可以精确解出．

当有一个方向可以区别于其余方向时（目前情形下就是入射粒子的方向），库仑场中的薛定谔方程最好在抛物坐标系 ξ, η, φ 中求解(§37)．排斥力场中的粒子散射问题是轴对称的．因此波函数 ψ 与 φ 角无关．我们把薛定谔方程 (37.6) 的特解写成以下形式：

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta), \tag{135.1}$$

这就是 $m=0$ 的(37.7) 式．据此，分离变量后，我们得 $m=0$ 的(37.8)式：

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)+\left(\frac{1}{4}k^2\xi-\beta_1\right)f_1=0, \\ &\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left(\frac{1}{4}k^2\eta-\beta_2\right)f_2=0,\ \beta_1+\beta_2=1. \end{aligned}\right\} \tag{135.2}$$

散射粒子的能量当然是正的，我们已令 $E=\frac{1}{2}k^2$．(135.2)式中的符号是针对斥力场情形的，对于引力场中的散射截面讲来，所得的最后结果相同．

我们要找的薛定谔方程之解应该符合如下要求：对于负的 z 和大的 r，它具有平面波形式：

$$\psi \sim e^{ikz} \qquad (\text{当 } r\to\infty,\ -\infty<z<0),$$

这对应于沿正 z 轴方向入射的粒子．下面就会看到，形如(135.1)的一个特解(而不是具有各种 β_1、β_2 值的解的线性组合)能够符合上述要求．

在抛物坐标系中，上述要求呈以下形式：

$$\psi \sim e^{i\frac{1}{2}k(\xi-\eta)} \qquad (\text{对 } \eta\to\infty \text{ 和所有 } \xi)$$

要满足上式只有

$$f_1(\xi) = e^{i\frac{1}{2}k\xi} \tag{135.3}$$

① 本节中，我们采用库仑单位(见§36)。

并且 $f_2(\eta)$ 遵循以下条件:

$$f_2(\eta)\sim e^{-i\frac{1}{2}k\eta},\ \eta\to\infty \text{ 时}. \tag{135.4}$$

把(135.3)代入(135.2)第一式中，我们发现这个函数确满足该方程，只要常数 $\beta_1=\frac{1}{2}ik$. 这时由(135.2) 的第二式($\beta_2=1-\beta_1$)得

$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left(\frac{1}{4}k^2\eta-1+\frac{1}{2}ik\right)f_2=0,$$

我们来寻求上式以下形式的解:

$$f_2(\eta)=e^{-i\frac{1}{2}k\eta}w(\eta), \tag{135.5}$$

其中的函数 $w(\eta)$ 当 $\eta\to\infty$ 时趋于一常数. 对 $w(\eta)$ 得以下方程:

$$\eta w''+(1-ik\eta)w'-w=0, \tag{135.6}$$

引入新变量 $\eta_1=ik\eta$ 后，上式可以化成参量为 $\alpha=-i/k,\gamma=1$ 的合流超几何函数方程. 我们从(135.6) 式的解中应当选取满足下述要求的解: 它乘以 $f_1(\xi)$ 后只包含出射球面波(散射波)，而不包含入射球面波. 此解即以下函数:

$$w=\text{常数}\times F\left(-\frac{i}{k},1,ik\eta\right)$$

把以上各个表式汇集起来，即得描述散射问题的以下薛定谔方程的精确解:

$$\psi=e^{-\frac{\pi}{2k}}\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)e^{i\frac{1}{2}k(\xi-\eta)}F\left(-\frac{i}{k},1,ik\eta\right). \tag{135.7}$$

ψ 中的归一化常数已选定,使得入射平面波具有单位振幅(见后).

为了把这个函数中的入射波和散射波区分开来，我们必须考虑它在远离散射中心处的形式. 应用合流超几何函数渐近展开式中的前两项[(d. 14)式], 对大的 η 我们有

$$F\left(-\frac{i}{k}, 1, ik\eta\right) \approx \frac{(-ik\eta)^{i/k}}{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}\left(1+\frac{1}{ik^3\eta}\right)+\frac{(ik\eta)^{-i/k}}{\Gamma\left(-\frac{i}{k}\right)}\frac{e^{ik\eta}}{ik\eta}$$

$$=\frac{e^{\pi/2k}}{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}\left(1+\frac{1}{ik^3\eta}\right)e^{\frac{i}{k}\log(k\eta)}$$

$$-\frac{\frac{i}{k}e^{\pi/2k}}{\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)}\frac{e^{ik\eta}}{ik\eta}e^{-\frac{i}{k}\log(k\eta)}.$$

把上式代入(135.7) 并变换到球坐标系 [$\xi-\eta=2z$, $\eta=r-z=r(1-\cos\theta)$], 最后可得波函数的以下渐近表示式:

$$\psi=\left[1+\frac{1}{ik^3r(1-\cos\theta)}\right]e^{ikz+\frac{i}{k}\ln(kr-kr\cos\theta)}$$

$$+\frac{f(\theta)}{r}e^{ikr-\frac{i}{k}\ln(2kr)}, \tag{135.8}$$

其中的

$$f(\theta)=\frac{-1}{2k^2\sin^2\frac{\theta}{2}}e^{-\frac{2i}{k}\ln\sin\frac{\theta}{2}}\frac{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}{\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)}. \tag{135.9}$$

(135.8)式中的第一项代表入射波，我们看到，由于库仑场衰减缓慢，这个平面入射波即使在远离散射中心处也是畸变①的，表现在它的周相中存在对数项以及在振幅中存在 $1/r$ 量级的项，在(135.8)第二项所表示的散射球面中，其周相中也有畸变对数项，这些与波函数的通常渐近表式(123.3)之间的差别，实际上并不重要，因为当 $r\to\infty$ 时它们给出的流密度改正值趋于零。

① 这种畸变的来源可以经典地阐明，如果考虑一族入射方向相同的(平行于 z 轴)经典库仑双曲线轨道，很易证明，它们的正交面方程在远距离($z\to-\infty$)处并不趋于 z=常数，而是趋于 $z+k^{-2}\ln k(r-z)$=常数，这个面就是(135.8)式中入射波的等相面。

由此得到散射截面 $d\sigma=|f(\theta)|^2do$ 的公式

$$d\sigma=\frac{do}{4k^4\sin^4\frac{\theta}{2}},$$

在通常单位制中就是

$$d\sigma=\left(\frac{\alpha}{2mv^2}\right)^2\frac{do}{\sin^4\frac{\theta}{2}},\tag{135.10}$$

式中 $v=k\hbar/m$ 是粒子的速度. 这就是经典力学中给出的著名的**卢瑟福公式**. 因此对于库仑场中的散射, 量子力学和经典力学给出同样的结果(N. Mott, and W. Gordon, 1928). 当然, 由玻恩公式(126.12)也能导出(135.10)式.

下面我们给出散射振幅(135.9) 的球谐函数展开式, 以供参考. 它是把(36.28)式的周相代入(124.5)式后得到的, 该式即①

$$\exp(2i\delta_l^{库仑})=\frac{\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)}{\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)},\tag{135.11}$$

由此得

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_l(2l+1)\frac{\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)}{\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)}P_l(\cos\theta).\tag{135.12}$$

散射振幅(135.9)中的符号对应于斥力场. 在库仑引力场中, (135.9)式改成它的复共轭式. 这样一来, 在 $\Gamma(1-i/k)$ 函数的极点处, 亦即伽玛函数的宗量为负整数或零的那些点处(当 $\mathrm{Im}k>0$ 并且函数 $r\psi$ 在无穷远处衰减时), $f(\theta)$ 变成无穷大. 与此相应

① 此式中的 $\delta_l^{库仑}$ 值不同于真正的(发散的)库仑周相, 其差值对所有的 l 来讲都是相同的.

的能量值为$\frac{1}{2}k^2=-1/2n^2(n=1,2,3,\cdots)$，这与库仑场中的分立能级值一致(参考§128).

§136 连续谱的波函数组

分析矮力场中的运动时(第五章)，我们所考虑的定态中，粒子具有确定的能量和确定的轨道角动量 l 及其分量 m. 这些分立谱的状态波函数(ψ_{nlm})和连续谱的状态波函数(ψ_{klm}，能量 $\hbar^2k^2/2m$)合起来组成一个完备组，任意的状态波函数可以对它展开. 可是这组函数对散射理论中的问题并不合用. 我们有另外一组方便的函数，其中的连续谱波函数具有特殊的渐近行为：在无穷远处成为一个平面波和一个出射球面波. 这些态中的粒子具有确定的能量，但是没有确定的角动量及其分量.

根据(123.6)和(123.8)，这样的波函数(我们把它记作 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$)由下式给出:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}=\frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}i^l(2l+1)e^{i\delta_l}R_{kl}(r)P_l(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}/kr). \quad (136.1)$$

勒让德多项式的宗量写成 $\cos\theta=\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}/kr$，因此上式不存在(123.6)式那样[式中的 z 轴是平面波的传播方向]的坐标轴的特殊选法问题. 对矢量 $\mathbf{k}$ 取所有可能的值后，我们就得到一组波函数，现在来证明，它们是按连续谱的通常规则正交归一化的:

$$\int\psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}dV=(2\pi)^3\delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}). \quad (136.2)$$

证明时①，我们注意到乘积 $\psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$可以表成以下乘积对 l

---

① 实质上，只有 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$的正交性需要单独证明，归一化可从函数的渐近式直接导出(参考§21). 在这个意义下，(136.2)式的成立是明显的，因为 $r\to\infty$时这些函数中的非衰减项只有 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

和 l' 的双重求和:

$$P_l(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}/kr)P_{l'}(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}/k'r).$$

对 $\mathbf{r}$ 各个方向的积分可利用下式进行:

$$\int P_l(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}/kr)P_{l'}(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}/k'r)do=\delta_{ll'}\frac{4\pi}{2l+1}P_l(\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'/kk'),\tag{136.3}$$

参考数学附录(c.12)式. 留下

$$\int\psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}dV=\frac{\pi}{kk'}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i[\delta_l(k)-\delta_l(k')]}P_l(\cos\gamma)$$

$$\times\int_0^{\infty}R_{k'l}(r)R_{kl}(r)r^2dr$$

式中 γ 是 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的夹角. 但径向函数 R_{kl} 是按下式正交归一化的:

$$\int_0^{\infty}R_{k'l}R_{kl}r^2dr=2\pi\delta(k'-k).$$

因此可在这个积分式前的系数中令 $k=k'$, 再用(124.3) 式, 我们得

$$\int\psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}dV=\frac{2\pi^2}{k^2}\delta(k'-k)\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\gamma)$$

$$=\frac{8\pi^2}{k^2}\delta(k'-k)\delta(1-\cos\gamma).$$

上式右边当 $\mathbf{k}\neq\mathbf{k}'$ 时为零, 乘以 $2\pi k^2\sin\gamma dkd\gamma/(2\pi)^3$ 再对整个 $\mathbf{k}$ 空间积分后得 1, 这就证明了(136.2)式.

引进 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$函数组的同时, 还可引进另一个函数组, 它们对应于在无穷远处是一个平面波和一个入射球面波的态. 我们把这些函数记作 $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$, 它们可从 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$直接得到:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}=\psi_{-\mathbf{k}}^{(+)*}.\tag{136.4}$$

由于 e^{ikr}/r(出射波)的复共轭为 e^{-ikr}/r(入射波), 而平面波变成

$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$，因此，为了保留 $\mathbf{k}$ 的原有定义（平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$），我们必须把 $\mathbf{k}$ 改成 $-\mathbf{k}$，如(136.4)式所示．注意到

$$P_l(-\cos\theta)=(-1)^l P_l(\cos\theta),$$

由(136.1)式得

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}=\frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}i^l(2l+1)e^{-i\delta_l}R_{kl}(r)P_l(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}/kr). \quad (136.5)$$

库仑场的情形非常重要．此时函数 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$（和 $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$）可写成封闭式，它可从(135.7)式直接得到．我们把抛物坐标表成

$$\frac{1}{2}k(\xi-\eta)=kz=\mathbf{k}\cdot\mathbf{r},\ k\eta=k(r-z)=kr-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}.$$

因此对库仑斥力场有①

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}=e^{-\pi/2k}\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}F\left(-\frac{i}{k},1,ikr-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right), \quad (136.6)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}=e^{-\pi/2k}\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}F\left(\frac{i}{k},1,-ikr-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right). \quad (136.7)$$

库仑引力场的波函数组可由上式中 k 和 r 的同时变号获得：

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}=e^{\pi/2k}\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}F\left(\frac{i}{k},1,ikr-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right), \quad (136.8)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}=e^{\pi/2k}\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}F\left(-\frac{i}{k},1,-ikr-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right). \quad (136.9)$$

库仑场对原点附近粒子运动的作用，可用 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$或 $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$的模量平方和自由运动波函数 $\psi_{\mathbf{k}}=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 的模量平方在 $r=0$点的比值来标志．利用公式

$$\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)=\frac{i}{k}\Gamma\left(\frac{i}{k}\right)\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)$$

$$=\frac{\pi}{k}\sinh\frac{\pi}{k},$$

① 采用库仑单位．

很易求出对斥力场有

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{2\pi}{k(e^{2\pi/k}-1)}, \tag{136.10}$$

对引力场有

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{2\pi}{k(1-e^{-2\pi/k})}. \tag{136.11}$$

$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$和 $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ 函数组在连续谱微扰论的应用问题中起着重要的作用，我们假定，作为某个微扰 $\hat{V}$ 的结果，粒子在连续谱的状态间进行跃迁．跃迁几率由以下矩阵元确定：

$$\int\psi_f^*\hat{V}\psi_i dV. \tag{136.12}$$

产生的问题是，究竟用波动方程的哪些解作为初态(ψ_i) 和末态(ψ_f)波函数，以便求得的振幅针对粒子从无穷远处动量为 $\hbar\mathbf{k}$ 的态跃迁到无穷远处动量为 $\hbar\mathbf{k}'$ 的态①，我们来证明，它要求

$$\psi_i=\psi_{\mathbf{k}}^{(+)},\ \psi_f=\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}. \tag{136.13}$$

(A. Sommerfeld, 1931)．

如果我们不仅对微扰 $\hat{V}$，而且也对粒子运动所在的场 $U(r)$ 来看一下怎样用微扰论求解的话，这个问题就变得清楚了．零级近似(对 U 而言)中，矩阵元(136.12)为

$$U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}=\int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\hat{U}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}dV$$

在对 U 的高级近似中，这个积分改成一个级数，其中每一项是一个积分

$$\int\frac{U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}\cdots U_{\mathbf{k}_n\mathbf{k}}}{(E_{\mathbf{k}}-E_{\mathbf{k}_1}+i0)\cdots(E_{\mathbf{k}}-E_{\mathbf{k}_n}+i0)}d^3k_1\cdots d^3k_n$$

---

① 这种过程的一个例子是，一个电子和一个静止重核相碰并辐射一个光子，从而改变了它的能量和运动方向．微扰 $\hat{V}$ 就是电子和辐射场的作用，核库仑场就是 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ 和 $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ 借以定义的场 U (见卷 4，§90 和 §93)．另一个例子是电子和一个原子碰撞，同时伴随着原子的电离，见 §148，题 4．

(参考 § 43 和 § 130). 分子中含有对未微扰平面波而言的（各级）矩阵元,积分则按同一个固定规则避开了所有的极点. 另一方面,这个级数可以作为(136.12)式的矩阵元而得到，该式中的波函数 ψ_i 和 ψ_f 现在是对于场 U 而言的微扰论级数. 其结果一定等于许多积分之和，并按同一规则避开了其中的所有极点. 这一事实表明，在 ψ_i 和 ψ_f^* 的级数表式中，必须按同样的规则避开各项中的极点. 可是,如果具有这种规则的波函数是由微扰论解出的,所得的解的渐近式中必须包含出射波（以及平面波). 换句话说，形式为

$$\psi_i = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \psi_f^* = e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$$

的零级近似(对 U 而言)波函数必须分别用波动方程的精确解 $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ 和 $\psi_{-\mathbf{k}'}^{(+)} = (\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)})^*$ 来代替. 这就证明了规则(136.13).

取 $\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}$ 为末态波函数还能用于从分立谱到连续谱的跃迁，此时当然不存在怎样选 ψ_i 的问题.

§ 137　同类粒子的碰撞

两个全同粒子的碰撞需要作特殊的考虑. 粒子的全同性在量子力学中导致了两者之间出现一种特有的交换作用. 这一点对散射也有重要的影响(N. F. Mott, 1930)①.

双粒子系统的轨道波函数必须对这两个粒子对称或反对称，取决于它们的总自旋是偶数还是奇数(见 § 62). 因此由通常薛定谔方程解出的描述散射问题的波函数也必须对这两个粒子对称化或反对称化. 粒子的对换等价于联结它们的径矢的反向. 在质心为静止的坐标系中,这就意味着 r 保持不变而把 θ 角换成 $\pi-\theta$（因而 $z=r\cos\theta$ 变成 $-z$)，因此波函数的渐近表式(123.3)必须改为

① 在这里我们仍略去直接的自旋-轨道作用.

$$\psi=e^{ikz}\pm e^{-ikz}+\frac{1}{r}e^{ikr}[f(\theta)\pm f(\pi-\theta)] \qquad (137.1)$$

由于粒子的全同性，当然不能说出那个是散射那个是被散射。在质心静止的坐标系中，我们有两个等同的沿相反方向传播的入射平面波(e^{ikz}和e^{-ikz})，(137.1)式中的出射球面波同时计及了这两个粒子的散射，由此算出的几率流量给出了这两个粒子中任一个粒子散射到给定do立体角元内的几率。散射截面等于这个流量和两个入射平面波中任意一个平面波的流密度之比，也就是说和以前一样，仍由(137.1)式e^{ikr}/r前面的系数的模量平方所给出。

由此可见，如果相碰粒子的总自旋为偶数，散射截面的形式为

$$d\sigma_s=|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2do, \qquad (137.2)$$

而当总自旋为奇数时，则有

$$d\sigma_a=|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2do. \qquad (137.3)$$

干涉项$f(\theta)f^*(\pi-\theta)+f^*(\theta)f(\pi-\theta)$的出现标志着交换作用。如果这两个粒子并不相同，正如经典力学中那样，两个粒子中任一粒子散射到某一给定立体角元do内的几率，就简单地等于一个粒子偏转θ角的几率加上另一个反向运动粒子偏转$\pi-\theta$角的几率，换句话说，截面应该等于

$$\{|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2\}do.$$

在低速极限情形下，如果粒子间的相互作用随着距离的增大而衰减得足够快，散射振幅就趋向于一个和角度无关的常数值(§ 132)，从(137.3)式可知，此时$d\sigma_a$趋于零，亦即只有总自旋为偶数的两个粒子相互散射。

(137.2)，(137.3)式中已经假定了这两个相碰粒子的总自旋具有某一定值。如果这两个粒子并不处于确定的自旋态，那么在求截面时需要对所有可能的自旋态求平均，并假定这些自旋态都

是等几率的. §62 中曾经指出，在双粒子系统(每个粒子的自旋为 s)中，总数为 $(2s+1)^2$ 个不同的自旋态中，有 $s(2s+1)$ 个态对应于偶的总自旋，有 $(s+1)(2s+1)$ 个态对应于奇的总自旋(如果 s 为半整数)，或者反之(如果 s 为整数). 我们先假定粒子自旋 s 是半整数. 此时，两个相碰粒子的系统的 S 值为偶数的几率等于 $s(2s+1)/(2s+1)^2=s/(2s+1)$，$S$ 值为奇数的几率等于 $(s+1)/(2s+1)$. 故截面为

$$d\sigma=\frac{s}{2s+1}d\sigma_s+\frac{s+1}{2s+1}d\sigma_a. \tag{137.4}$$

把(137.2)，(137.3)代入上式，得

$$d\sigma=\{|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2\}-\frac{1}{2s+1}[f(\theta)f^*(\pi-\theta)+f^*(\theta)f(\pi-\theta)]\}do. \tag{137.5}$$

同样地，对整数值的 s 求得

$$d\sigma=\{|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2+\frac{1}{2s+1}[f(\theta)f^*(\pi-\theta)+f^*(\theta)f(\pi-\theta)]\}do. \tag{137.6}$$

作为一个例子，我们来写出按库仑定律 $(U=e^2/r)$ 作用的两个电子的碰撞公式. 把(135.9)代入 $s=\frac{1}{2}$ 的(137.5)式中，经过简单计算后得(通常单位制中)

$$d\sigma=\left(\frac{e^2}{m_0v^2}\right)^2\left[\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}+\frac{1}{\cos^4\frac{1}{2}\theta}-\frac{1}{\sin^2\frac{1}{2}\theta\cos^2\frac{1}{2}\theta}\cos\left(\frac{e^2}{\hbar v}\log\tan^2\frac{1}{2}\theta\right)\right]do, \tag{137.7}$$

式中采用电子质量 m_0 代替折合质量 $m=m_0/2$. 如果粒子速度很

大使得 $e^2 \ll v\hbar$(注意，这个条件正好就是库仑场的微扰论适用条件)，上式就可以显著地化简．此时第三项中的余弦函数可以用 1 代替，我们得

$$d\sigma=\left(\frac{2e^2}{m_0v^2}\right)^2\frac{4-3\sin^2\theta}{\sin^4\theta}do. \tag{137.8}$$

在相反的极限情形下，$e^2 \gg v\hbar$，相应于过渡到经典力学(见 § 127 末)．在(137.7)式中，这种过渡是很特殊的．当 $e^2 \gg v\hbar$ 时，方括号内第三项的余弦函数是一个急剧振荡函数．对每一个给定的 θ 角，(137.7) 式给出的散射截面值一般讲来显著地不同于卢瑟福值．但是，即使对一个很窄范围内的 θ 值平均以后，(137.7)式中的振荡项等于零，我们就得到经典公式．

上述所有截面公式，都是对质心静止的坐标系而言的．把它变换到碰撞前一个粒子为静止的坐标系中，只需把式中的 θ 改成 2θ 就可以了[根据(123.2)]．因而，对于两个电子的碰撞，从(137.7)式得

$$d\sigma=\left(\frac{2e^2}{m_0v^2}\right)^2\left[\frac{1}{\sin^4\vartheta}+\frac{1}{\cos^4\vartheta}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta}\cos\left(\frac{e^2}{\hbar v}\ln\tan^2\vartheta\right)\right]\cos\vartheta do, \tag{137.9}$$

式中的 do 是新坐标系中的立体角元．θ 改成 2ϑ 时，立体角元 do 必须改成 $4\cos\vartheta do$，因为

$$\sin\theta d\theta d\varphi=4\cos\vartheta\sin\vartheta d\vartheta d\varphi.$$

例　题

求自旋为$\frac{1}{2}$的两个全同粒子的散射截面，它们具有给定的自旋平均值 $\bar{\mathbf{s}}_1$ 和 $\bar{\mathbf{s}}_2$．

解　截面和粒子极化的关系，必须用正比于标量 $\bar{\mathbf{s}}_1\cdot\bar{\mathbf{s}}_2$ 的项来表出．我

们把 $d\sigma$ 写成 $a+b\bar{\mathbf{s}}_1\cdot\bar{\mathbf{s}}_2$ 的形式. 对于非极化的粒子($\bar{\mathbf{s}}_1=\bar{\mathbf{s}}_2=0$), 第二项不存在, 并按(137.4)有 $d\sigma=a=\frac{1}{4}(d\sigma_s+3d\sigma_a)$. 如果两个粒子在同一方向完全极化$\left(\bar{\mathbf{s}}_1\cdot\bar{\mathbf{s}}_2=\frac{1}{4}\right)$, 该系统肯定地处于 $S=1$ 的态中. 此时有 $d\sigma=a+\frac{1}{4}b=d\sigma_a$. 从以上两式解出 a 和 b, 我们有

$$d\sigma=\frac{1}{4}(d\sigma_s+3d\sigma_a)+(d\sigma_a-d\sigma_s)\bar{\mathbf{s}}_1\cdot\bar{\mathbf{s}}_2.$$

§138 带电粒子的共振散射

带电核粒子(例如质子和质子)的散射, 除了短程的核力外, 还有衰减缓慢的库仑作用. 这种情形下的共振散射理论是按 §133 中所述的同样方法发展的. 唯一差别是核力作用范围以外($r\gg a$)的波函数不能取自由运动方程(133.2)之解, 必须取库仑场中薛定谔方程的精确通解. 粒子的速度仍假定很小, 使得 $ka\ll 1$; $1/k$ 和库仑制单位长度 $a_c=\hbar^2/mZ_1Z_2e^2$(m 是相碰粒子的折合质量)之间的关系可以任意①.

对于库仑斥力场中 $l=0$ 的运动, 径函数 $\chi=rR_0$ 的薛定谔方程为

$$\chi''+\left(k^2-\frac{2}{r}\right)\chi=0, \tag{138.1}$$

此处采用了库仑单位制. §36 中曾经求出过上式之解, 所加的条件是 $r=0$ 处 χ/r 为有限. 我们用记号 F_0 代表这个解, 它的形式是[见(36.27)和(36.28)]

$$\left.\begin{aligned}F_0&=Ae^{ikr}krF\left(\frac{i}{k}+1,2,-2ikr\right),\\ A^2&=\frac{2\pi/k}{e^{2\pi/k}-1}.\end{aligned}\right\} \tag{138.2}$$

---

① 以下所讲的理论来自 Л. Д. Ландау 和 Я. А. Смородинский(1944).

这个函数在远距处的渐近式为

$$\left.\begin{aligned} F_0 &\approx \sin\left(kr - \frac{1}{k}\ln 2kr + \delta_0^{库仑}\right) \\ \delta_0^{库仑} &= \arg\Gamma\left(1 + \frac{i}{k}\right), \end{aligned}\right\} \tag{138.3}$$

r 很小时($kr\ll1, r\ll1$)展开式的首项为

$$F_0 = Akr(1+r+\cdots). \tag{138.4}$$

但在目前,边界条件已经改变,波函数在原点的行为不再重要. 我们需要的是(138.1)式的通解,它等于两个独立解的线性组合.

(138.2) 式的合流超几何函数中的那些参量(γ 值是一个整数, $\gamma=2$)属于数学附录 § d 之末所讲的情形. 根据该处的(d.14)式,(138.2)式中的 F 函数等于两项之和, 我们把这两项另行线性组合后,可得(138.1)的另一个独立解. 我们取这两项之差作为它们的线性组合,即得方程(138.1)的第二个独立解(记作 G_0), 其形式为①

$$G_0 = 2\,\mathrm{Im}\frac{Ae^{-ikr}kr}{\Gamma(1+i/k)}(-2ikr)^{-1+i/k}G\left(1-\frac{i}{k}, -\frac{i}{k}, -2ikr\right) \tag{138.5}$$

函数 F_0 就是同一式的实部. 远距处的渐近式为

$$G_0 \approx \cos\left(kr - \frac{1}{k}\ln 2kr + \delta_0^{库仑}\right), \tag{138.6}$$

对小的 γ,展开式的前几项为

$$G_0 = \frac{1}{A}\{1 + 2\gamma[\ln 2\gamma + 2C - 1 + h(k)] + \cdots\}, \tag{138.7}$$

式中 $C=0.577\cdots$为欧勒常数. $h(k)$ 代表以下函数:

$$h(k) = \mathrm{Re}\,\psi(-i/k) + \ln k, \tag{138.8}$$

---

① 函数 F_0 和 G_0(以及 $l\neq0$ 时相应地定义的函数 F_l 和 G_l) 分别称为正规和非正规库仑函数.

$\psi(z)=\Gamma'(z)/\Gamma(z)$是$\Gamma$函数的对数导数①

方程(138.1)的通解可写成以下形式:

$$\chi=\text{常数}\times(F_0\cot\delta_0+G_0), \tag{138.9}$$

式中的 $\cot\delta_0$ 是一个常数. 所选的记号使得这个解的渐近式呈以下形式:

$$\chi\sim\sin\left(kr-\frac{1}{k}\ln 2kr+\delta_0^{\text{库仑}}+\delta_0\right), \tag{138.10}$$

因此 δ_0 就是由短程力引起的波函数的附加周相. 我们必须把它和边界条件$[\chi'/\chi]_{r\to0}$=常数中出现的常数联系起来, 这个边界条件是用来代替核力作用范围内的波函数处理的. 由于对数导数 χ'/χ 当 $r\to0$ 时具有对数发散性, 这个边界条件现在不能取在 $r=0$ 处, 而只能取在某一任意小的但为有限值的 $r=\rho$ 点处. 应用(138.4)和(138.7)式算出 $\chi'(\rho)/\chi(\rho)$ 后令它等于一个常数, 即得以下形式的边界条件:

$$kA^2\cot\delta_0+2[\ln 2\rho+2C+h(k)]=\text{常数}.$$

式左含有与 k 无关的常数 $2\ln2\rho$ 和 $4C$, 把它们并入式右的常数内, 然后把这个常数记作 $-\kappa$. 在普通单位制中, $\cot\delta_0$ 的最后表式为

$$\cot\delta_0=-\frac{1}{\pi}(e^{2\pi/ka_c}-1)\left[h(ka_c)+\frac{1}{2}\kappa a_c\right] \tag{138.11}$$

取极限 $1/a_c\to0$, 也就是对不带电粒子, (138.11)式变成关系式 $\cot\delta_0=-\kappa/k$, 亦即(133.6)式.

---

① 通过展式(d.17)可从(138.5)求得展式(138.7). 推导时要用到以下熟知公式:

$$\psi(1+z)=\psi(z)+1/z$$

(上式很易从$\Gamma(z+1)=z\Gamma(z)$导出)以及 $\psi(1)=-C$, $\psi(2)=-C+1$.

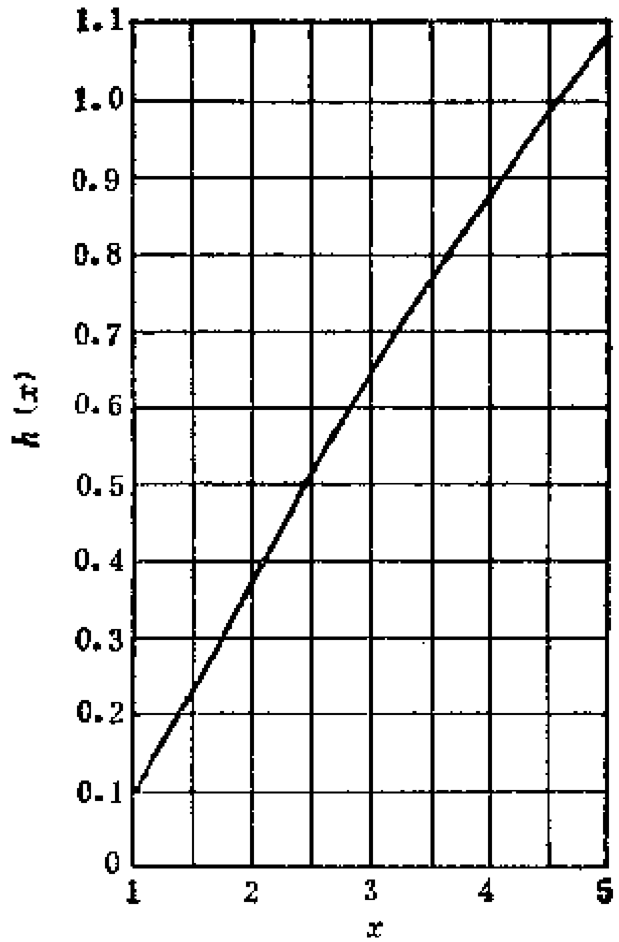


图 49

图 49 给出了函数 $h(x)$ 的一个图形①.

---

① 计算 $h(k)$ 函数可利用公式

$$h(k)=k^{-2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n(n^2+k^{-2})}-C+\ln k,$$

上式很易用下式得到:

$$\psi(z)=-C-\frac{1}{z}+z\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n(n+z)}$$

见 Whittaker and watson, course of Modern Analysis, Cambridge, 1944, §12.16. $h(k)$ 函数的极限表式为

$$k\ll 1,\qquad h(k)\simeq k^2/12,$$

$$k\gg 1,\qquad h(k)=-C+\ln k+1.2/k^2;$$

后一式给出的 $h(k)$ 值精确到 4% 以内, 即使对 $k>2.5$ 也行.

由此可见，当有库仑作用存在时，这个"常数"为

$$\frac{2\pi\cot\delta_0}{a_c(e^{2\pi k a_c}-1)}+\frac{2}{a_c}h(ka_c)=-\kappa. \qquad (138.12)$$

我们在"常数"上加一个引号，是由于 κ 实际上是某一与短程力性质有关的函数按小量 ka 的幂展开后所得的首项. 正如 § 133 中指出的，低能共振相当于常数值 κ 特别小的情形. 因而，为了改进精确度，我们必须计及这个展式中的下一项($\sim k^2$)，该项中含有一个数量级"正常"的系数，也就是必须把(138.12)式中的 $-\kappa$ 改成 $-\kappa_0+\frac{1}{2}r_0k^2$①.

正如 § 133 所说，共振的存在来自该系统的一个真的或虚的束缚态. 可以证明②，判断真能级或虚能级的判据仍然是常数 κ 的符号

根据(138.10)，波函数的总相移为 $\delta_l^{库仑}+\delta_l$. 因而散射振幅为

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)[e^{2i(\delta_l^{库仑}+\delta_l)}-1]P_l(\cos\theta), \qquad (138.13)$$

方括号内的差可以写成

$$e^{2i(\delta_l^{库仑}+\delta_l)}-1=[e^{2i\delta_l^{库仑}}-1]+[e^{2i\delta_l^{库仑}}(e^{2i\delta_l}-1)]. \qquad (138.14)$$

库仑相移 $\delta_l^{库仑}$ 对所有的 l 散射振幅作出数量级相同的贡献. 相移 δ_l 和短程力有关，低能时 $l\neq0$ 的 δ_l 很小. 因此，把(138.14)代入(138.13)时，每个求和项中保留(138.14)式的第一项，求和后即得库仑散射振幅(135.9)

---

① 对质子-质子散射，常数 $a=1/\kappa_0$ 和 r_0 的值为 $a=-7.8\times10^{-13}$cm，$r_0=2.8\times10^{-13}$cm(库仑制长度单位为 $2\hbar^2/m_pe^2=57.6\times10^{-13}$cm). 这些值是对自旋反平行的一对质子而言的；根据泡利原理，自旋平行的双质子系统不能处于 s 态.

② 见 Л. Ландау, Я. Смородинский, ЖЭТФ, 14, 269, 1944.

$$f_{库仑}(\theta)=-\frac{1}{2a_c k^2\sin^2\frac{1}{2}\theta}\exp\left(-\frac{2i}{ka_c}\ln\sin\frac{1}{2}\theta+2i\delta_0^{库仑}\right).$$

(138.15)

(138.14)式中第二个括号只保留 $l=0$ 的项. 因而总散射振幅为

$$f(\theta)=f_{库仑}(\theta)+\frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0}-1)\ e^{2i\delta_0^{库仑}}. \qquad (138.16)$$

上式中的第二项可以称为**核散射振幅**. 但应强调指出，这种划分具有任意性：鉴于(138.11)中 δ_0 的定义，库仑作用的存在对 δ_0 这一项也有相当大的影响这与不带电粒子短程力的相应项很不一样. 特别是 $ka_c\to0$ 时，相移 δ_0 以及(138.16) 式中的第二项按 $e^{-2\pi/ka_c}$ 的规律指数式地趋于零. 也就是说，核散射整个地被库仑斥力掩盖掉.

散射截面中，这两部分振幅是相干的：

$$\frac{d\sigma}{do}=|f(\theta)|^2=\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{2mv^2}\right)^2\left[\frac{1}{\sin^4\frac{1}{2}\theta}\right.$$

$$-\frac{4ka_c}{\sin^2\frac{1}{2}\theta}\sin\delta_0\cos\left(\frac{2}{ka_c}\ln\sin\frac{1}{2}\theta+\delta_0\right)$$

$$\left.+4(ka_c)^2\sin^2\delta_0\right]. \qquad (138.17)$$

上式假定了相碰粒子是不同的，对同类粒子，散射振幅在取平方之前必须先对称化(参考 § 137).

§ 139　快电子和原子的弹性碰撞

快电子和原子的弹性碰撞可以用玻恩近似处理. 只要入射电子的速度远大于原子中的电子速度.

由于电子和原子的质量差别很大，后者在碰撞中可以认为是不动的，质心为静止的坐标系就和原子为静止的坐标系重合. 此

时(126.7)式中的 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}'$ 就代表碰撞前后的电子动量，m 为电子质量，θ 角就是电子偏转角 ϑ。(126.7)式中的势能 $U(r)$ 需要适当地定义。

§126 中，我们计算了相对于碰撞前后自由粒子波函数而言的相互作用能的矩阵元 $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$。在和原子碰撞时，还应计及描述原子内部状态的波函数。弹性碰撞中，原子态保持不变。因此 $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ 仍可作为由电子波函数 $\psi_{\mathbf{p}}$ 和 $\psi_{\mathbf{p}'}$ 所确定的矩阵元，它对原子波函数而言是对角的。换句话说，(126.7)式中的 $U(r)$ 应该取作对原子波函数平均以后的电子和原子间的相互作用势能。它等于 $e\varphi(r)$，其中的 $\varphi(r)$ 是原子中的平均电荷分布在 r 点产生的势。

我们用 $\rho(r)$ 代表原子中的电荷密度分布，对势 φ 而言，我们有以下泊松方程

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho(r).$$

所求的矩阵元 $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ 基本上就是 U 的(即 φ 的)傅里叶分量(对应于波矢 $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ 的傅里叶分量)。把泊松方程分别应用于每一个傅里叶分量，我们有

$$\Delta(\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) = -q^2\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = -4\pi\rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

故

$$\varphi_{\mathbf{q}} = 4\pi\rho_{\mathbf{q}}/q^2,$$

亦即

$$\int\varphi e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV = \frac{4\pi}{q^2}\int\rho e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV. \qquad (139.1)$$

电荷密度 $\rho(r)$ 由电子电荷和核电荷所组成：

$$\rho = -en(r) + Ze\delta(\mathbf{r}),$$

式中 $en(r)$ 是原子中的电子电荷密度。乘以 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 并积分得

$$\int\rho e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV = -e\int ne^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV + Ze.$$

由此得我们所关心的积分式

$$\int U e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV = \frac{4\pi e^2}{q^2}[Z - F(q)], \tag{139.2}$$

式中的 $F(q)$ 由下式定义:

$$F(q) = \int n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV \tag{139.3}$$

并称为**原子形状因子**. 它是散射角和入射电子速度的函数.

最后,把(139.2)代入(126.7)式,得快电子被原子弹性散射的截面公式①:

$$d\sigma = \frac{4m^2e^4}{\hbar^4 q^4}[Z - F(q)]^2 do \qquad q = \frac{2mv}{\hbar}\sin\frac{1}{2}\vartheta. \tag{139.4}$$

我们来考虑 $qa_0 \ll 1$ 的极限情形, a_0 具有原子半径的数量级. 小的散射角对应于小的 q: $\vartheta \ll v_0/v$, 其中 $v_0 \sim \hbar/ma_0$ 为原子中电子速度的数量级.

我们把 $F(q)$ 展成 q 的幂级数. 零级项为 $\int n dV$, 它是原子中的电子总数 Z. 一级项和 $\int \mathbf{r} n(r) dV$ 成正比,也就是原子偶极矩的平均值; 它恒等于零(见 §75). 因此必须继续展开至二级项, 得到

$$Z - F(q) = \frac{1}{6} q^2 \int n r^2 dV;$$

代入(139.4)后得

$$d\sigma = \left|\frac{me^2}{3\hbar^2}\int n r^2 dV\right|^2 do. \tag{139.5}$$

由此可见,在小角度范围内,截面与散射角无关, 并由原子中电子

---

① 我们略去了进行散射的快电子和原子中电子间的交换作用,也就是没有把该系统的波函数对称化. 这种做法的合理性是明显的: 在"交换积分"中, 自由粒子的急剧振荡波函数与原子中电子波函数之间的干涉效应, 对散射振幅的贡献是很小的.

距离原子核的均方距离所给定.

在大 $q(qa_0\gg1$, 即 $\vartheta\gg v_0/v)$ 的相反极限情形下, (139.3) 被积函数中的 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 因子是一个急剧振荡函数, 因而整个积分接近于零. 和 Z 相比我们就可以略去 $F(q)$, 故

$$d\sigma=\left(\frac{Ze^2}{2mv^2}\right)^2\frac{do}{\sin^4\frac{1}{2}\vartheta}, \tag{139.6}$$

也就是说, 我们得到原子核处的卢瑟福散射.

我们也能计算**输运截面**

$$\sigma_{tr}=\int(1-\cos\vartheta)d\sigma. \tag{139.7}$$

根据(139.5) 式, 在 $\vartheta\ll v_0/v$ 的角度范围内, 我们有 $d\sigma=$常数$\times\sin\vartheta d\vartheta$ $=$常数$\times\vartheta d\vartheta$, 式中的常数与 ϑ 无关. 因此在这个范围内, 上式积分中的被积函数和 ϑ^3 成正比, 故在积分的下限很快地收敛. 在 $1\gg\vartheta\gg v_0/v$的范围内, 我们有 $d\sigma\approx$常数$\times d\vartheta/\vartheta^3$; 被积函数与$1/\vartheta$ 成正比, 积分(139.7)对数性发散. 由此可见, 这个角度范围在积分中起着主要作用, 我们只需对这个范围积分. 积分的下限必须取 v_0/v 的数量级; 我们把它写成 $e^2/\gamma\hbar v$ 形式, γ 是一个无量纲常数. 结果得下列公式

$$\sigma_{tr}=4\pi\left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2\log\frac{\gamma\hbar v}{e^2}. \tag{139.8}$$

常数 γ 的精确计算需要考虑 $\vartheta>v_0/v$ 的散射, 无法表成一般形式. σ_{tr} 很少依赖于这个常数的选择, 因为它只出现在对数之内, 而且还乘上了一个很大的量 $\hbar v/e^2$.

为了对重原子的形状因子进行数值计算, 我们可以采用托马斯-费米分布的密度 $n(r)$. 我们知道, 托马斯-费米模型中的 $n(r)$ 具有以下形式:

$$n(r)=Z^2 f\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right),$$

此式及以后各式中所有的量都用原子单位量度. 很易看出, 用这个函数 $n(r)$ 计算积分式(139.3)时, q 只包含在组合 $qZ^{-1/3}$ 中:

$$F(q)=Z\varphi(bqZ^{-1/3}). \tag{139.9}$$

作为参考, 表 11 给出了函数 $\varphi(x)$ 的值, 它对所有的原子都成立①.

表 11　托马斯-费米模型的原子形状因子

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
1	1.000	1.08	0.422	2.17	0.224
0.15	0.922	1.24	0.378	2.32	0.205
0.31	0.796	1.39	0.342	2.48	0.189
0.46	0.684	1.55	0.309	2.64	0.175
0.62	0.589	1.70	0.284	2.79	0.167
0.77	0.522	1.86	0.264	2.94	0.156
0.93	0.469	2.02	0.240		

根据(139.9)的原子形状因子, 截面(139.4)将呈以下形式:

$$d\sigma=\frac{4Z^2}{q^2}[1-\varphi(bqZ^{-1/3})]^2 do=Z^{2/3}\Phi\left(Z^{-1/3}v\sin\frac{1}{2}\vartheta\right)do, \tag{139.10}$$

其中的 $\Phi(x)$ 是一个对所有原子都成立的新函数. 总截面可经积分获得. 由于小的 ϑ 角范围在这个积分中起主要作用, 因此可以写成

$$d\sigma\approx Z^{2/3}\Phi(Z^{-1/3}v\vartheta/2)2\pi\vartheta d\vartheta,$$

① 必须注意, 这个式子对小的 q 不能应用, 因为此时 nr^2 的积分实际上不能用托马斯-费米模型计算(见 201 页的注①)。还须指出, 托马斯-费米模型并不代表原子的个别性质以及它们随原子序的系统性变化.

并把对 ϑ 的积分延伸至无穷大：

$$\sigma = 2\pi Z^{2/3}\int_0^\infty \Phi(Z^{-1/3}v\vartheta/2)\vartheta d\vartheta = \frac{8\pi}{v^2}Z^{4/3}\int_0^\infty x\Phi(x)dx,$$

因此 σ 的形式为

$$\sigma = 常数 \times Z^{4/3}/v^2. \tag{139.11}$$

同样，很易证明，(139.8)式中的 γ 常数将与 $Z^{-1/3}$ 成正比。

例　　题

计算快电子对基态氢原子的弹性散射截面．

解　氢原子基态波函数为(采用原子单位) $\psi = \pi^{-\frac{1}{2}}e^{-r}$，故 $n = e^{-2r}/\pi$．(139.3)中对角度的积分与推导(126.12)式时相同．我们有

$$F = \frac{4\pi}{q}\int_0^\infty n(r)\sin qr \cdot r dr = \frac{1}{\left(1+\frac{1}{4}q^2\right)^2},$$

代入(139.4)中得

$$d\sigma = \frac{4(8+q^2)^2}{(4+q^2)^4}do.$$

其中 $q = 2v\sin\frac{1}{2}\vartheta$．令 $do = 2\pi\sin\vartheta d\vartheta = (2\pi/v^2)qdq$ 并对 q 从 o 到 $2v$ 积分，可算出总截面；由于假定 v 很大而且积分收敛，积分上限可用无穷大代替，结果为

$$\sigma = 7\pi/3v^2.$$

输运截面按下式计算：

$$\sigma_{tr} = \frac{1}{2v^2}\int q^2 d\sigma.$$

改换积分变量，令 $u = 4+q^2$，除 du/u 这一项外积分上限均取无穷大，我们得

$$\sigma_{tr} = \frac{4\pi}{v^4}\left(\ln v + \frac{1}{12}\right)$$

与(139.8)式一致．

§140　具有自旋轨道作用的散射

迄今为止，我们只研究了粒子间相互作用与其自旋无关的碰

撞．在这些条件下，自旋或者对散射过程根本没有影响，或者由于交换效应而只有间接影响(§ 137)．

现在来研究把 § 123 中给出的散射理论推广到粒子间相互作用明显依赖于自旋的情形，这正是核粒子的碰撞中所发生的．

我们将详细讨论最简单的情形，其中一个相碰粒子的自旋为 $\frac{1}{2}$(为确定起见，把它取作入射粒子)，另一个(靶粒子)的自旋为零．

对系统的一个给定角动量 j(半整数)，轨道角动量只能有 $l=j\pm\frac{1}{2}$ 两个值，它们对应于宇称不同的态．因此在这种情形下，轨道角动量绝对值的守恒来自 $\mathbf{j}$ 和宇称的守恒．

算符 $\hat{f}$(§ 125)现在不但作用在系统波函数的轨道变量上，而且也作用在它的自旋变量上．它应该和守恒量 $\mathbf{l}^2$ 对易．这种算符的最一般形式为

$$\hat{f}=\hat{a}+\hat{b}\,\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}, \tag{140.1}$$

其中的 $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 是轨道算符，只和 $\mathbf{l}^2$ 有关．

S 矩阵，从而还有算符 $\hat{f}$ 的矩阵，对于守恒量 l 和 j(以及总角动量的分量 m)具有定值的状态波函数而言是对角的，而且对角元可以通过(123.15)式用波函数的周相 δ 表达出来．对于给定的 l 和给定的总角动量 $j=l+\frac{1}{2}$ 或 $l-\frac{1}{2}$，$\mathbf{l}\cdot\mathbf{s}$ 的本征值分别为 $\frac{1}{2}l$ 和 $-\frac{1}{2}(l+1)$［见(118.5)］．因此，确定算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 的对角矩阵元(记作 a_l 和 b_l)时，我们有关系式

$$\left.\begin{aligned}a_l+\frac{1}{2}lb_l&=\frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l^+}-1),\\a_l-\frac{1}{2}(l+1)b_l&=\frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l^-}-1),\end{aligned}\right\} \tag{140.2}$$

式中的周相 δ_l^+ 和 δ_l^- 分别对应于 $j=l+\frac{1}{2}$ 和 $j=l-\frac{1}{2}$ 的态.

但是，我们感兴趣的并不在于算符 $\hat{f}$ 相对于给定 l 和 j 的态而言的那些对角元本身，而在于作为入射波方向和散射波方向的函数的散射振幅. 这个振幅仍然是一个算符，但这只是针对自旋变量的，是对自旋分量 σ 并不对角的一个算符. 本节以后用记号 $\hat{f}$ 代表这个算符.

为了导出这个算符，我们必须把算符(140.1)作用在对应于入射平面波(沿 z 轴)的函数(125.17)上. 因而

$$\hat{f}=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(a_l+b_l\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}})P_l(\cos\theta), \tag{140.3}$$

式中还应算出算符 $\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}$ 作用在 $P_l(\cos\theta)$ 函数上的结果. 它的做法是，先写出下式[见(29.11)]

$$\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}=\frac{1}{2}(\hat{l}_+\hat{s}_-+\hat{l}_-\hat{s}_+)+\hat{l}_z\hat{s}_z,$$

再应用算符 $\hat{l}_\pm$ 的矩阵元公式(27.12)，或者更简单地应用算符表式(26.14)，(26.15). 结果得

$$\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}P_l(\cos\theta)=i\mathbf{v}\cdot\hat{\mathbf{s}}P_l^1(\cos\theta),$$

式中的 P_l^1 是缔合勒让德多项式，$\mathbf{v}$ 是一个垂直于散射平面的沿 $\mathbf{n}\times\mathbf{n}'$ 方向的单位矢量[$\mathbf{n}$ 是入射(z 轴)方向，$\mathbf{n}'$ 是由球极角 θ,φ 所定义的散射方向].

由(140.2)式求出 a_l 和 b_l 后代入(140.3)式中，最后可得

$$\hat{f}=A+2B\mathbf{v}\cdot\hat{\mathbf{s}}, \tag{140.4}$$

$$\left.\begin{aligned}A&=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}\left[(l+1)(e^{2i\delta_l^+}-1)+l(e^{2i\delta_l^-}-1)\right]P_l(\cos\theta),\\B&=\frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}(e^{2i\delta_l^+}-e^{2i\delta_l^-})P_l^1(\cos\theta).\end{aligned}\right\} \tag{140.5}$$

这个算符的矩阵元所给出的散射振幅，它的初末态具有确定的自旋投影值 σ 和 σ'. 我们来考虑对所有可能的 σ' 值求和，并对初态中(入射束中)各种不同 σ 的几率求平均以后的截面. 这样的截面由下式给出:

$$d\sigma=\overline{(f^+f)_{\sigma\sigma}}\,do; \tag{140.6}$$

乘积 $\hat{f}^+\hat{f}$ 取对角矩阵元相当于对末态求和①，横线则代表对初态求平均. 如果初态中所有的自旋方向都是等几率的，这个平均就可以化成取矩阵的阵迹除以自旋分量 σ 的可能值的个数:

$$d\sigma=\frac{1}{2}\mathrm{Sp}(f^+f)do \tag{140.7}$$

把(140.4)代入(140.6)后，$(\mathbf{v}\cdot\mathbf{s})^2$ 的平均值可按 $\frac{1}{3}\mathbf{v}^2\mathbf{s}^2=\frac{1}{3}s(s+1)=\frac{1}{4}$ 算出. 结果得

$$d\sigma/do=|A|^2+|B|^2+2\,\mathrm{Re}(AB^*)\mathbf{v}\cdot\mathbf{P}, \tag{140.8}$$

式中的 $\mathbf{P}=2\bar{\mathbf{s}}$ 是入射束的初始极化度，它的定义是初态中的自旋平均值和其最大可能值$\left(\frac{1}{2}\right)$之比. 在自旋为$\frac{1}{2}$情形下，矢量 $\bar{\mathbf{s}}$ 完全描述了自旋态(§59).

可以指出的是，入射束的极化导致了散射的方位角不对称性：因为截面式(140.8)中的最后一项 $\mathbf{v}\cdot\mathbf{P}$ 不但和极角 θ 有关而且和

---

① 设 $|f_{0n}|^2$ 为某一算符的 $0\to n$ 跃迁矩阵元的模量平方，对末态 n 求和后，我们有

$$\sum_n|f_{0n}|^2=\sum_n f_{0n}(f_{n0})^*=\sum_n f_{0n}(f^+)_{n0}=(ff^+)_{00}.$$

为避免误解，我们必须指出，(140.6)中的 $^+$ 号代表 $\hat{f}$(自旋的算符)的厄米共轭，并不是 n 和 n' 的转置.

矢量 $\mathbf{n}'$ 相对于 $\mathbf{n}$ 的方位角 φ 有关（如果极化不垂直于 $\mathbf{v}$，则 $\mathbf{v}\cdot\mathbf{P}\neq 0$）。

散射粒子的极化度可从下式算出：

$$\mathbf{P}'=2\overline{(f^{+}\mathbf{s}f)}_{\sigma\sigma}/\overline{(f^{+}f)}_{\sigma\sigma}. \tag{140.9}$$

如果初态是非极化的（$\mathbf{P}=0$），经简单计算给出

$$\mathbf{P}'=\frac{2\mathrm{Re}(AB^{*})}{|A|^{2}+|B|^{2}}\mathbf{v}. \tag{140.10}$$

可见一般讲来，散射会导致垂直于散射平面的极化。可是，这种效应在玻恩近似中并不存在：如果所有的周相 δ 都很小，系数 A 在相移的一级近似下是一个实量，而 B 是一个纯虚量，故

$$\mathrm{Re}(AB^{*})=0.$$

(140.10)的极化 $\mathbf{P}'$ 沿着 $\mathbf{v}$ 方向这一点是显然的：$\mathbf{P}'$ 是一个轴矢量，而 $\mathbf{v}$ 是现有的极矢量 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 所能组成的唯一的轴矢量。因此很明显，自旋为$\frac{1}{2}$的非极化粒子束，被自旋为任意的（不一定为零）原子核所组成的非极化靶散①射时，散射粒子的极化也将具有这个性质。

表述散射的倒易定理时应该记得，时间反演不但使动量变号而且还使角动量变号，因此在具有自旋的情形下，散射的时间反演对称性必须表现为下述两个过程的振幅相等，这两个过程的差别不只是初末态的对调以及运动方向的反号，而且还有这两个态中粒子自旋分量的反号。此外，这两个振幅的符号有可能不同，因为根据(60.3)式，时间反演会在自旋波函数中引进一个 $(-1)^{s-\sigma}$ 因

---

① 这里指的是自旋方向完全任意分布的靶。记得 $s>\frac{1}{2}$ 时，自旋矢量的平均值并不完全确定自旋态，当这个平均值等于零时不一定意味着自旋的完全无序。

子．结果使倒易定理表成以下形式①：

$$f(\sigma_1,\sigma_2,\mathbf{n};\sigma_1',\sigma_2',\mathbf{n}')$$
$$=(-1)^{\Sigma(s-\sigma)}f(-\sigma_1',-\sigma_2',-\mathbf{n}';-\sigma_1,-\sigma_2,-\mathbf{n}),\tag{140.11}$$

式中的 $f(\sigma_1,\sigma_2,\mathbf{n};\sigma_1',\sigma_2',\mathbf{n}')$ 是使碰撞粒子的自旋分量由 σ_1,σ_2 变到 σ_1',σ_2' 的散射振幅．指数中的求和是取遍散射前后的粒子．

玻恩近似中，散射具有进一步的对称性，初末态对调但粒子动量和自旋分量不像时间反演那样变号的两个过程，它们的几率相同(见§126)．把这个性质和倒易定理联合起来，我们发现，散射对动量和自旋分量的全部反号(但不对调)具有对称性．从而很易得出结论，在玻恩近似中，任何非极化粒子束对非极化靶的散射不会有极化效应．因为在上述变换下，极化矢量 $\mathbf{P}$ 变号，应该和 $\mathbf{P}$ 同向的单位矢量 $\mathbf{k}\times\mathbf{k}'$ 却不变号．由此可知，上述自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子对零自旋粒子散射的有关性质，实际上是一个普遍性质．

当碰撞粒子的自旋为任意时，角分布的一般公式极为复杂，我们不在这里推导，只是计算一下确定这种角分布所需的参量数．

前面考虑过自旋为 $\frac{1}{2}$ 和 0 的两个粒子的碰撞情形，它具有这样的性质，当 j 和宇称给定以后，此双粒子系统只能有一个态(不计总角动量空间取向这一不重要的方面)．每一个这样的态在散射振幅中导致一个实参量(周相 δ)．对于其它的自旋，一般讲来会有几个不同的态具有相同的总角动量 J 和相同的宇称，这些态由总自旋 S 和粒子间的相对运动轨道角动量 l 的数值相区别．假

① 此式的推导类似于(125.12)．入射波和出射波的振幅中必须含有自旋因子，(125.10)式应改为条件 $\hat{K}^{-1}\tilde{\hat{S}}\hat{K}=\hat{S}$，其中算符 $\hat{K}$ 不但进行反演而且还按(60.3)式改变自旋态．

定这些态的数目为n，很易看出，每一组这样的态在散射振幅中提供$\frac{1}{2}n(n+1)$个实参量．这是因为，对这组态而言，S矩阵是一个具有幺正对称性的矩阵(由于倒易定理)，它有$n\times n$个复矩阵元．这个矩阵中的独立参量数是很易算出的，只要注意到，如果把算符$\hat{S}$写成$\hat{S}=\exp(i\hat{R})$的形式，当$\hat{R}$为任一厄米算符时，$\hat{S}$的幺正性就自动得到满足[见(12.13)]．如果$\hat{S}$是对称的，则矩阵$\hat{R}$也是，但R是厄米的，故它必是实的，而一个实对称矩阵具有$\frac{1}{2}n(n+1)$个独立分量．

以自旋为$\frac{1}{2}$的两个粒子为例，数$n=2$，J给定后共有四个态：两个态的$l=J$，而总自旋$S=0$或1；另两个态的$l=J\pm1$，$S=1$．显然，其中两个是偶态(l偶数)两个是奇态(l奇数)．

两个自旋为$\frac{1}{2}$的粒子的散射振幅，作为和这两个粒子的自旋变量有关的一个算符，根据必要的不变性条件(时间反演下必须是一个不变的标量)，很易写出它的一般表式．为了构造出这个表式，我们一共有两个粒子的自旋轴矢量$\mathbf{s}_1$和$\mathbf{s}_2$以及两个普通(极)矢量$\mathbf{n}$和$\mathbf{n}'$可供我们支配．每个$\hat{\mathbf{s}}_1$和$\hat{\mathbf{s}}_2$算符在振幅中一定呈线性，因为自旋为$\frac{1}{2}$的算符的任意函数总能化成线性函数．满足这些条件的算符的最普遍的形式可以写成

$$\hat{f}=A+B(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\boldsymbol{\lambda})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\boldsymbol{\lambda})+C(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\boldsymbol{\mu})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\boldsymbol{\mu})$$
$$+D(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\boldsymbol{\nu})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\boldsymbol{\nu})+E(\hat{\mathbf{s}}_1+\hat{\mathbf{s}}_2)\cdot\boldsymbol{\nu}+F(\hat{\mathbf{s}}_1-\hat{\mathbf{s}}_2)\cdot\boldsymbol{\nu}. \tag{140.12}$$

系数$A,B,\cdots$都是些标量，它们仅和标量$\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}'$有关，亦即和散射角$\theta$(以及和能量)有关；$\boldsymbol{\lambda},\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{\nu}$分别为沿$\mathbf{n}+\mathbf{n}'$，$\mathbf{n}-\mathbf{n}'$和$\mathbf{n}\times\mathbf{n}'$

方向的三个相互垂直的单位矢量．时间反演操作相当于作以下变换：

$$\mathbf{s}_1\to-\mathbf{s}_1,\quad \mathbf{s}_2\to-\mathbf{s}_2,\quad \mathbf{n}\to-\mathbf{n}',\ \mathbf{n}'\to-\mathbf{n}.$$

从而有

$$\boldsymbol{\lambda}\to-\boldsymbol{\lambda},\quad \boldsymbol{\mu}\to\boldsymbol{\mu},\quad \boldsymbol{\nu}\to-\boldsymbol{\nu}$$

算符(140.12)的不变性很明显．

核子(质子和中子)的相互散射中，(140.12)的最后一项并不出现．这是因为核子间的核力不改变系统的总自旋值 S，可是算符 $\hat{\mathbf{s}}_1-\hat{\mathbf{s}}_2$ 并不和 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 对易(根据(117.4)式，(140.12)中其余项可用总自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 表出，因此和算符 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 对易)．同类核子(pp 或 nn)的散射中，系数 $A, B, \cdots$ 作为散射角的函数还满足某些对称关系，这是两个粒子全同的结果(见题2)．

例　题

1．自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子被自旋为零的粒子所散射，如果散射前极化不等于零，求散射后的极化．

解　计算(140.9)式时最好取其分量式，令 z 轴沿 $\boldsymbol{\nu}$ 方向．结果为

$$\mathbf{P}'=\frac{(|A|^2-|B|^2)\mathbf{P}+2|B|^2\boldsymbol{\nu}(\boldsymbol{\nu}\cdot\mathbf{P})+2\operatorname{Im}(AB^*)\boldsymbol{\nu}\times\mathbf{P}+2\boldsymbol{\nu}\operatorname{Re}(AB^*)}{|A|^2+|B|^2+2\operatorname{Re}(AB^*)\boldsymbol{\nu}\cdot\mathbf{P}}.$$

2．试求两个相同核子的散射振幅中系数(作为 θ 角的函数)所应满足的对称条件(R. Oehme, 1955)．

解　我们把(140.12)中的各项重新分组，使得每组仅当双核子系统的态为单态($S=0$)或三重态($S=1$)时才不为零：

$$\hat{f}=a\left(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2-\frac{1}{4}\right)+b\left(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2+\frac{3}{4}\right)+c\left[\frac{1}{4}+(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\boldsymbol{\nu})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\boldsymbol{\nu})\right]+$$
$$+d[(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n}')+(\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\mathbf{n}')(\hat{\mathbf{s}}_2\cdot\mathbf{n})]+e(\hat{\mathbf{s}}_1+\hat{\mathbf{s}}_2)\cdot\boldsymbol{\nu}.\tag{1}$$

应用(117.4)式，很易看出第一项仅当 $S=0$ 时才不等于零，其余项仅当 $S=1$ 时才不等于零．由于粒子的全同性，散射振幅对粒子坐标的交换当 $S=0$ 时必须是对称的，$S=1$ 时必须是反对称的．这种变换等价于 $\theta\to\pi-\theta$，或者是把

矢量 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 中的一个变号（参考§137）．根据这些条件，我们得到以下关系：

$$\left.\begin{array}{c} a(\pi-\theta)=a(\theta),\ \ b(\pi-\theta)=-b(\theta),\ \ c(\pi-\theta)=-c(\theta), \\ d(\pi-\theta)=d(\theta),\quad e(\pi-\theta)=e(\theta). \end{array}\right\} \quad (2)$$

由于同位旋守恒，nn 和 pp 散射以及同位旋态 $T=1$ 的 np 散射具有相同的散射振幅．但对 np 系统还可有 $T=0$ 的态，因此 np 散射振幅要用不同于(1)式的系数 $a, b, \cdots$ 来描写，这些系数并不具备(2)式的对称性质．

§141 雷其极点

在§128中，我们把散射振幅看作粒子能量 E 的复变函数研究了它的解析性质，轨道角动量 l 作为一个参量具有实的整数值．如果现在针对实的能量值 E 把 l 看作一个连续的复变量，那么从方法论意义上来看，散射振幅将会进一步呈现一些十分重要的性质①．

和§128一样，我们取具有以下渐近式的径向波函数：

$$\chi_l=rR_l=A(l,E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right)+B(l,E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right). \quad (141.1)$$

这些函数是薛定谔方程(32.8)之解（式中的 l 现在看作复变量），同时，我们按以下条件从两个独立解中选择一个：

$$\text{当}\ r\to 0\ \text{时},\ R_l\approx\text{常数}\times r^l. \quad (141.2)$$

可以立刻看出，这个条件对参量 l 的允许值给予了一定的限制．实际上，r 很小时，(32.8)式之解的一般形式为（见§32末）

$$R_l\approx c_1r^l+c_2r^{-l-1}.$$

为了使第二个解明显区别于第一个解并把它去掉，r^{-l-1} 项当 $r\to 0$

① 这些性质首先由雷其(T. Regge, 1958)进行了研究．

时必须超过 r^l 项. 对于复的 l, 这一点导致 $\mathrm{Re}\,l > \mathrm{Re}(-l-1)$, 或

$$\mathrm{Re}\left(l+\frac{1}{2}\right)>0. \tag{141.3}$$

以后我们只考虑垂直线 $l=-\frac{1}{2}$右边的那一半 l 复平面.

波函数 $R(r;l,E)$为系数对 l 解析的一个微分方程之解,它是 l 的一个解析函数,在半平面(141.3)内没有奇点. 这一点特别适用于渐近式(141.1),因而函数$A(l,E)$和$B(l, E)$对 l 没有奇点. 可是,在这里已经假定了 $r\to\infty$ 时(141.1)中的两项都给保留是合理的. 这一点当 $E>0$ 时总是对的,当 $E<0$ 时,如果场$U(r)$满足条件(128.6)或(128.13),这一点也是对的. 这些论断中重要的是波函数渐近行为(对 r)的方式依赖于 E而不依赖于l. 因此它的趋于这个渐近式并不受 l 为复数这一事实的影响.

比较(141.1)和渐近式(128.15),我们发现S矩阵元呈以下形式:

$$S(l,E)=\exp[2i\delta(l,E)]=e^{i\pi l}A(l,E)/B(l,E), \tag{141.4}$$

此式对复的 l 也成立(尽管"相移" δ 此时不再是实的).

对于实的 l 和 $E>0$, 函数 A 和 B 有(128.4)式的关系: $A(l,E)=B^*(l,E)$. 因而对复的 l 有

$$A(l^*,E)=B^*(l,E),\quad E>0. \tag{141.5}$$

从而 $S(l,E)$满足**复幺正**条件:

$$S^*(l,E)S(l^*,E)=1. \tag{141.6}$$

由于 $A(l,E)$ 和 $B(l, E)$ 作为 l 的函数没有奇点, 因此函数 $S(l,E)$以及分波振幅$f(l,E)$只在函数$B(l,E)$的零点处具有奇点(极点). 散射振幅在 l 复平面中的这些极点称为**雷其极点**. 它们的

位置当然依赖于实参量E的值．确定极点位置的函数

$$l = \alpha_i(E)$$

称为**雷其轨迹**．当E变动时，极点在 l 面内沿一定的曲线运动．下标 i 是极点的编号，以后将略去．

现在研究雷其轨迹的性质，我们先来证明$E<0$ 时所有的$\alpha(E)$都是实函数．为此，我们考虑以下方程：

$$\chi'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U(r)) - \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2}\right]\chi = 0, \qquad (141.7)$$

这是 $l=\alpha$ 的波函数所应满足的方程．此式乘 χ^* 并对 r 积分（第一项作分部积分），得到

$$-\int_0^\infty |\chi'|^2 dr + \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty (E-U)|\chi|^2 dr - \alpha(\alpha+1)\int_0^\infty \frac{|\chi|^2}{r^2} dr = 0$$

式中应用了 $B=0$ 时（确定雷其极点的条件）波函数在 $r\to\infty$ 过程中指数衰减的事实，所以各个积分都是收敛的．上式前两项是实的，所以最后一项的积分也是实的．从而必须有

$$\mathrm{Im}\,\alpha(\alpha+1) = \mathrm{Im}\left(\alpha+\frac{1}{2}\right)^2 = 2\mathrm{Re}\left(\alpha+\frac{1}{2}\right)\mathrm{Im}\,\alpha = 0.$$

但是我们考虑的只是半平面(141.3)内的极点，肯定地有

$$\mathrm{Re}\left(\alpha+\frac{1}{2}\right) > 0,$$

这就给出了所求的结果：

$$\mathrm{Im}\,\alpha(E) = 0 \quad (E<0\text{ 时}). \qquad (141.8)$$

其次，我们对(141.7)式进行和推导(128.10)式一样的手续：对E微分后乘以 χ，减去乘 $\partial\chi/\partial E$ 的(141.7)式，得到以下恒等式：

$$\left[\chi'\frac{\partial\chi}{\partial E} - \chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'\right]' - \frac{2m}{\hbar^2}\chi^2 + \frac{\chi^2}{r^2}\frac{d\alpha(\alpha+1)}{dE} = 0,$$

上式对 r 从 0 到∞积分，再利用 $r\to\infty$ 时 $\chi\to 0$ 的事实，可证上式第一项的积分等于零，于是有

$$\frac{d\alpha(\alpha+1)}{dE}\int_0^\infty\frac{\chi^2}{r^2}dr=\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty\chi^2dr. \tag{141.9}$$

我们已知 α 是实的，波函数也是实的，因而(141.9)中的两个积分都是正的. 故

$$\frac{d}{dE}\alpha(\alpha+1)=2\left(\alpha+\frac{1}{2}\right)\frac{d\alpha}{dE}>0$$

又由于 $\alpha+\frac{1}{2}>0$，故得

$$\frac{d\alpha}{dE}>0\quad(E<0\text{时}).$$

可见 $E<0$ 时函数 $\alpha(E)$ 随 E 单调地增长.

函数 $\alpha(E)$ 取"物理"值时(即取 $l=0,1,2,\cdots$ 整数值时)，所得的负 E 值对应于该系统的分立能级. 我们注意到，这一点给出了根据它们所在的雷其轨迹对束缚态进行分类的一个新原则.

作为一个例子，我们考虑在库仑引力场中运动的雷其轨迹. 此时散射矩阵元为①.

$$S_l=\frac{\Gamma(l+1-i/k)}{\Gamma(l+1+i/k)}, \tag{141.10}$$

k 用库仑单位. 此式的极点是 $\Gamma(l+1-i/k)$ 的宗量为负整数或零的那些点. $E<0$ 时 $k=i\sqrt{-2E}$，故

$$\alpha(E)=-n_r-1+\frac{1}{\sqrt{-2E}},\quad E<0, \tag{141.11}$$

其中 $n_r=0,1,2,\cdots$ 是雷其轨迹的编号数. 令 $\alpha(E)$ 等于 $l=0,1,2,\cdots$ 中的一个整数，我们得到熟知的库仑场中分立能级的玻尔公式:

① 参考(135.11)式，该式中的 k 必须变号以便把斥力改为引力.

$$E=-\frac{1}{2}(n_r+1+l)^{-2}.$$

n_r 在这里与确定径向波函数节点数的径量子数相一致，每条雷其轨迹(即对每个给定的 n_r 值）对应于无穷多个轨道角动量值不同的能级.

现在来考虑 $E>0$ 时 $\alpha(E)$函数的性质.（141.1）式中复变量 E 的函数 $A(l,E)$和 $B(l,E)$是定义在以右实轴为割线的一个平面上的(见 § 128). 与此相应，使 $B(l,E)=0$ 的函数 $l=\alpha(E)$ 具有同样的割线. 在割线的上下沿，$\alpha(E)$具有复共轭值，在上沿有 $\mathrm{Im}\alpha>0$. 对此我们不准备停留在只作形式上的证明，而要对其原因作出更为物理的解释.

当 l 为复数时，离心能以及有效势能 $U_l=U+l(l+1)/2mr^2$ 也成为复数. 重复 § 19 中的推导，(19.6)式现在改为

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2+\mathrm{div}\mathbf{j}=2|\Psi|^2\mathrm{Im}U_l.$$

当 $l=\alpha$ 和 $\mathrm{Im}\alpha>0$ 时，我们还有 $\mathrm{Im}U_l>0$. 于是上式右边是正的，这表示场体积内辐射一个新粒子. 因此波函数的渐近式(当 $B=0$ 时，只含(141.1)中的第一项)必须表为出射波，这发生在割线的上沿(参考从(128.1)到(128.3)式的推导).

由于 $E>0$ 时 $\alpha(E)$是复函数，它不能取"物理"值 $l=0$, 1, 2, …. 可是，它有可能在 l 复平面上接近于这些值. 我们来证明，这就会在分波振幅中出现共振(对应于所考虑的 l 的整数值).

设 l_0 为接近于函数 $\alpha(E)$的整数值，并令 E_0 为 $\mathrm{Re}\alpha(E_0)=l_0$ 时的能量值(实的和正的). 于是在此值附近，我们有

$$\alpha(E)\approx l_0+i\eta+\beta(E-E_0), \tag{141.12}$$

其中 $\eta=\mathrm{Im}\,\alpha(E_0)$ 是一个实常数. 我们将考虑割线上沿的 $\alpha(E)$ 值. 按照前面的讨论，这种情形下 $\eta>0$(并且有 $\eta\ll1$，根据 α 接近

于l_0的假定)．很易看出，常数β(即$E=E_0$处的导数$d\alpha/dE$)可以看作是实的和正的．实际上，由于$\alpha(E)$差不多是实的，所以波函数$\chi(r;\alpha,E)$也差不多是实的．略去η的高级小量后，我们可以略去χ的虚部，从而β是正的，因为(141.9)中的积分是正的①.

由于$l=\alpha(E)$是$B(l,E)$的一个零点，后者在α, E_0点附近正比于$\alpha-l$．应用(141.12)，我们就有

$$B(l_0,E)\approx 常数\times[a(E-E_0)+i\eta]. \tag{141.13}$$

此式的形状与(134.6)式相同，该式中的E_0是能量，$\Gamma=2\eta/a>0$是准分立能级的宽度．由此可见，雷其轨迹($E>0$)对l整数值的接近对应于该系统的准定态．因此对这些态讲来存在着与严格定态一样的分类原则：每条雷其轨迹可以对应于一族分立的和准分立的能级.

把l处理成为复变量使我们有可能导出总散射振幅(对$E>0$)的一个有用积分形式，它可由级数(123.11)得出

$$f(\mu)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)[S(l,E)-1]P_l(\mu),\ \ \mu=\cos\theta. \tag{141.14}$$

为此，首先不但须对$l\geqslant0$的整数而且也应对所有的复值l定义出函数$P_l(\mu)$．这一点可把$P_l(\mu)$看作方程(c.2)之解来实现：

---

① 为了阐明这些积分的结构，我们注意$r\gg a$的渐近区（a是场的作用范围)内波函数的(141.1)式是成立的，当η很小时，此区对积分式只有很小的贡献．事实上，如果$l=\alpha(E)$是$B(l,E)$的一个零点，则按(141.5)$l=\alpha^*$是$A(l,E)$的一个零点．因此$A(\alpha,E)$从而$\chi(r;\alpha,E)$在$r\gg a$区内都是一些小量$\sim\eta^{1/2}$，见(134.11)．估计这些积分时，还有一个重要之点是，在割线的上沿(对E的关系)，波函数含有一个因子

$$e^{ikr}:\chi(r;\alpha,E)=A(\alpha,E)e^{ikr}.$$

在这个上沿，E可看作$E+i\delta(\delta\to+0)$；则k也有一个小的正虚部，它保证了(141.9)式中积分的收敛性．从物理上讲，$r\gg a$区对积分的供献所以小，是由于能量E_0对应于一个准定态(见后)；粒子到达此区只能是该态的一个罕有衰变的结果．积分的主要贡献来自$r\sim a$区，在此区内波函数差不多是实的.

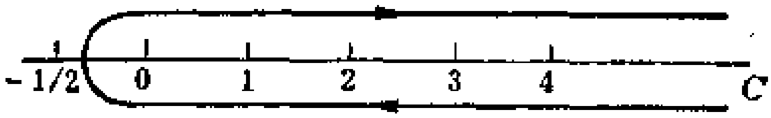
$$(1-\mu^2)P_l''(\mu)-2\mu P_l'(\mu)+l(l+1)P_l(\mu)=0. \qquad (141.15)$$

其边界条件为 $P_l(1)=1$. 这样定义的 $P_l(\mu)$, 作为 l 的函数对有限的 l 值没有奇点①.

很易证明级数(141.14)等于下列积分

$$f(\mu)=\frac{1}{4k}\int_C\frac{2l+1}{\sin\pi l}[S(l,E)-1]P_l(-\mu)dl, \qquad (141.16)$$

式中积分回线 C 沿负向(顺时针方向)绕实轴上所有 $l=0,1,2,\cdots$ 诸点并在无穷远处封闭:



函数 $S(l,E)$ 的所有极点 $l=\alpha_1,\alpha_2,\cdots$($E>0$ 时不在实轴上) 必须留在回线 C 的外面. 积分(141.16) 可化成 $-2\pi i$ 乘以被积函数在 $l=0,1,2,\cdots$ 诸点的留数之和, $l=0,1,2,\cdots$ 是函数 $1/\sin\pi l$ 的极点, 其留数为 $(-1)^l/\pi$. 由于对整数 l 有 $P_l(-\mu)=(-1)^lP_l(\mu)$, 我们就从(141.16)得到(141.14)式②.

① 把(141.15)和(e.2)比较, 我们可把 $P_l(\mu)$ 表成超几何函数

$$P_l(\mu)=F\left(-l,l+1,1;\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu\right)$$

② 本节所讨论的概念(非相对论理论) 在 § 123 所引的 de Alfaro and Regge 的书中给出了详细论述.

第十八章 非弹性碰撞

§142 存在非弹性过程时的弹性散射

当碰撞伴有相碰粒子的内态改变时，这种碰撞称为**非弹性**的. 在这里我们对“内态的改变”作最广泛的理解，特别是，粒子的本性也可以改变. 例如，这种改变可以包括原子的激发或电离，原子核的激发或蜕变，以及其它等等. 当碰撞(例如核反应)可以产生不同的物理过程时，我们把它称为不同的**反应道**.

非弹性道的存在，也对弹性散射的性质产生一定的影响.

一般情形下，当有各种反应道存在时，相碰粒子系统波函数的渐近式是一个求和式，每个可能道对应于其中的一项. 特别是，其中有一项描述处于原有的未改变状态中的粒子(称为**输入道**). 这个波函数是粒子的内态波函数和相对运动波函数（在质心为静止的坐标系中)的乘积. 后一函数正是我们现在感兴趣的，我们把它记作 ψ 并来寻找它的渐近式.

输入道的波函数 ψ 是由一个入射平面波和一个对应于弹性散射的出射球面波组成的. 它也可以像 §123 那样表成一个入射波和一个出射波之和. 区别在于径向函数 $R_l(r)$ 的渐近式不能取成驻波形式. 驻波是振幅相等的入射波和出射波之和. 在纯粹的弹性散射中，这一点与问题的物理含义相符合，但当存在非弹性道时，出射波的振幅必须小于入射波的振幅. 因此 ψ 的渐近式将由(123.9)式给出:

$$\psi=\frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)\left[(-1)^{l+1}e^{-ikr}+S_l e^{ikr}\right],$$

$$(142.1)$$

只是 S_l 不再由(123.10)式给出，而是一些模量小于1的量(一般为复数)．弹性散射振幅可通过(123.11)式用这些量表出:

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(S_l-1)P_l(\cos\theta) \tag{142.2}$$

对于弹性散射的总截面 σ_e，(123.12)式换成

$$\sigma_e=\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)|1-S_l|^2. \tag{142.3}$$

非弹性散射的总截面，或者对所有道而言的**反应截面**σ_r，也能通过 S_l 表出．为此我们只需注意到，对每个 l 值，出射波的强度被消弱为入射波的$|S_l|^2$ 倍．这种削弱必须全部归于非弹性散射．因此有

$$\sigma_r=\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1-|S_l|^2), \tag{142.4}$$

总截面为

$$\sigma_t=\sigma_e+\sigma_r=\frac{2\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1-\mathrm{Re}S_l). \tag{142.5}$$

角动量为 l 的弹性散射分波振幅由(123.15)式确定，它为

$$f_l=\frac{1}{2ik}(S_l-1). \tag{142.6}$$

(142.3)和(142.4)求和式中的每一项就是角动量为 l 的弹性散射和非弹性散射的分截面:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_e^{(l)}&=\frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1-S_l|^2,\\ \sigma_r^{(l)}&=\frac{\pi}{k^2}(2l+1)(1-|S_l|^2),\\ \sigma_t^{(l)}&=\frac{2\pi}{k^2}(2l+1)(1-\mathrm{Re}S_l),\end{aligned}\right\} \tag{142.7}$$

$S_l=1$ 对应于完全不存在这种(具有给定 l 值的)散射，$S_l=0$ 对应于角动量为 l 的粒子完全被"吸收"掉[(142.1)式中没有这个 l 值的出射分波]，这时弹性和非弹性散射的截面因而相等：

$$\sigma_e^{(l)}=\sigma_r^{(l)}=\frac{\pi}{k^2}(2l+1). \tag{142.8}$$

我们还可以看出，尽管弹性散射在没有非弹性散射时也能出现(当 $|S_l|=1$ 时)，相反情形则是不可能的：非弹性散射的存在必然导致弹性散射的同时存在. 对一给定的 $\sigma_r^{(l)}$ 值，弹性散射截面一定介于以下范围内：

$$\sqrt{\sigma_0}-\sqrt{\sigma_0-\sigma_r^{(l)}}\leqslant\sqrt{\sigma_e^{(l)}}\leqslant\sqrt{\sigma_0}+\sqrt{\sigma_0-\sigma_r^{(l)}}, \tag{142.9}$$

其中 $\sigma_0=(2l+1)\pi/k^2$.

取(142.2)中 $\theta=0$ 的 $f(\theta)$ 值并与(142.5)式比较，我们发现

$$\operatorname{Im}f(0)=k\sigma_t/4\pi, \tag{142.10}$$

这是光学定理(125.9)式的推广. 这里的 $f(0)$ 仍是零角度弹性散射振幅，但是总截面 σ_t 中包括了非弹性分量.

分波振幅 f_l 的虚部和分截面 $\sigma_t^{(l)}$ 的关系为

$$\operatorname{Im}f_l=\frac{k}{4\pi}\frac{\sigma_t^{(l)}}{2l+1}, \tag{142.11}$$

此式直接来自(142.6)和(142.7).

波函数渐近式中系数 S_l 的模量不等于1，并不影响§128中对弹性散射振幅(作为复变量 E 的函数)的奇点所作的结论. 这些结论当有非弹性过程存在时仍然成立. 可是，振幅的解析性质有所改变，它在负实轴($E<0$)上不再是实量，而且它在 $E>0$ 的割线上下沿不再取相互复共轭的数值(因此它在上下半平面对称于实轴的两点处，也不再取相互复共轭的数值).

当从割线上沿绕过 $E=0$ 点到达下沿时，根号 $\sqrt{E}$ 改变符号，也就是说，绕行的结果 k 变号($E>0$ 时 k 是实的). 此时(142.1)

式中的入射波和出射波相互对换，因而系数 S_l 被它的倒数 $1/S_l$（它不等于 S_l^*）所代替．割线上下沿的振幅 f_l 可以记作 $f_l(k)$ 和 $f_l(-k)$（物理振幅当然只能是 $f_l(k)$）．根据(142.6)我们有

$$f_l(k)=\frac{S_l-1}{2ik},\quad f_l(-k)=-\frac{1/S_l-1}{2ik}.$$

由以上两式中消去 S_l，得以下关系：

$$f_l(k)-f_l(-k)=2ikf_l(k)f_l(-k) \qquad (142.12)$$

不存在非弹性过程时就有 $f(-k)=f^*(k)$，而且(142.12)和(142.11)式相同．

把 (142.12) 改写成

$$\frac{1}{f_l(k)}-\frac{1}{f_l(-k)}=-2ik,$$

我们就可看出，$1/f_l(k)+ik$ 必须是 k 的偶函数．如果用 $g_l(k^2)$ 代表这个函数，则有：

$$f_l(k)=\frac{1}{g_l(k^2)-ik}. \qquad (142.13)$$

但这个偶函数 $g_l(k^2)$ 和(125.15)式的不同，它现在不是实函数①．

当粒子束通过大量散射中心所组成的散射介质时，由于各种弹性的和非弹性的碰撞过程而使粒子离散，入射束的强度就逐渐减弱下来．这种减弱完全由零角度的弹性散射振幅所确定，在一定的条件下(见后)，可以用下列纯形式的方法描述②．

设 $f(0,E)$ 是对介质中每个单独粒子而言的零角度散射振幅．我们假定 f 比粒子间的平均距离 $d\sim(V/N)^{1/3}$ 来得小．于是在每个介质粒子上的散射就能分开考虑．我们引进具有固定中心的某

---

① 以上的讨论(以及由此而得的有关 g_l 为偶函数的结论)中，事先假定了 $r\to\infty$ 时相互作用衰减得足够快，使得左半 E 平面内不存在割线，从而使绕 $E=0$ 点一周成为可能．

② 以下所讲的方法适用于快中子（能量为几百个 MeV 的数量级）被原子核散射，这种中子的波长很短，以致原子核可以看作一个非均匀的宏观介质．

个"有效场"U_{eff}作为辅助量，它是这样定义的，使得由它算出的零角度玻恩散射振幅正好等于实际的振幅$f(0, E)$. 当然，这决不意味着真正能用玻恩近似根据粒子间的实际作用算出$f(0, E)$. 于是，按定义有[参考(126.4)]:

$$\int U_{eff} dV = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \qquad (142.14)$$

式中的m是被散射粒子的质量. 这样定义的场和振幅f一样，都是复量. 估计等式(142.14)两边的数量级，可得U_{eff}和它的作用距离a之间的关系:

$$a^3 U_{eff} \sim \frac{\hbar^2}{m} f. \qquad (142.15)$$

定义(142.14)当然不是唯一的. 我们再在它上面加进一个补充条件，使得场U_{eff}满足以下的微扰论适用条件:

$$|U_{eff}| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \qquad (142.16)$$

(同时有$|f| \ll a$). 很易看出，在这样的情形下，粒子束的衰减可以用平波面在某一均匀介质中的传播来描写，这个介质中的粒子具有以下的恒定势能:

$$\overline{U}_{eff} = \frac{N}{V}\int U_{eff} dV = -\frac{N}{V}\frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \qquad (142.17)$$

这是把介质中所有N个粒子的有效场对介质体积V求平均后得到的. 这个问题是很明显的，如果我们先去考虑介质的每个区段，这个区段中的散射中心尽管已经很多但是它的散射效应仍然很小. 划分这种区段的可能性由条件(142.16)得到保证. 粒子束通过这个区段时，它的衰减由零角度的散射振幅所确定，这个振幅在玻恩近似下是由散射场对该区段的整个体积积分后确定的. 这就意味着，我们感兴趣的散射特性完全由场对介质体积的平均式(142.17)确定.

因此通过介质的粒子束可以用平面波$\sim e^{ikz}$描写，它的波数为

$$k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-\overline{U}_{\mathrm{eff}})}.$$

引进入射粒子的波数$k_0=\sqrt{2mE}/\hbar$，可以把k写成nk_0的形式，其中

$$n=\sqrt{1-\frac{\overline{U}_{\mathrm{eff}}}{E}}=\sqrt{1+\frac{N}{V}\frac{2\pi\hbar^2}{mE}f(0,\ E)},\qquad(142.18)$$

n起着介质对于所通过粒子束而言的“折射系数”的作用．一般讲来，n是一个复量(振幅f是复的)，它的虚部给出了粒子束强度的衰减．如果$E\gg|\overline{U}_{\mathrm{eff}}|$，则(142.18)式给出

$$\mathrm{Im}n=\frac{N}{V}\frac{\pi\hbar^2}{mE}\mathrm{Im}f(0,E)=\frac{N}{V}\frac{\sigma_t}{2k},$$

式中σ_t是散射总截面，这里我们已经应用了光学定理(142.10)。这个表式对应于以下明显结果：波的强度是按规律

$$|e^{ikz}|^2\sim e^{-N\sigma_t z/V}$$

衰减的．

除了吸收外，折射系数(142.18)还能确定(根据它的实部)出入这个介质的粒子束的折射定律①．

例　　题

中子束被重核散射，核半径a远大于中子的波长 ($ka\gg1$)．假定轨道角

---

① (142.17)式应用中的一个有趣例子是气体中一个碱金属原子的较高能级的位移．在高激发态中，价电子和原子中心的平均间距$\bar{r}$要比原子实以及中性气体原子的尺度a都来得大．这些中性气体原子在半径$\sim\bar{r}$的球内对价电子讲来起着散射中心的作用，并且把价电子的能级移动了(142.17)式所示的数量级．由于受激价电子的德布罗意波长也比a大，振幅$f(0,E)\approx-\alpha$，其中α是散射长度[参考(132.9)式]．因此这个效应使能级移动一个恒定的数量$2\pi\hbar^2\alpha\nu/m$，其中m是电子质量，ν是气体粒子数密度(E. Fermi, 1934)．

动量为 $l<ka\equiv l_0$的(即碰撞参量 $\rho=\hbar l/mv=l/k<a$ 的)所有入射中子都被原子核吸收掉，而 $l>l_0$ 的入射中子和原子核根本不发生作用. 试求小角度的弹性散射截面.

解 上述条件下的中子运动基本上是准经典的，小角度弹性散射完全类似于光线在黑球上的夫琅和费衍射. 因此所求的截面可以用这个衍射问题的已知解直接写出①

$$d\sigma_e=\pi a^2\frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2}do.$$

从(142.3)式也能导出同样结果. 根据本题的条件，我们有 $l<l_0$时$S_l=0$以及 $l>l_0$ 时 $S_l=1$. 故弹性散射振幅为

$$f(\theta)=-\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{l_0}(2l+1)P_l(\cos\theta).$$

l 大的项是这个求和式的主要部分. 因此可把 $2l+1$ 改成 $2l$，应用 θ 小时 $P_l(\cos\theta)$的渐近式(49.6)，并把求和改成积分：

$$f(\theta)=\frac{i}{k}\int_0^{l_0}lJ_0(\theta l)dl=\frac{i}{k\theta}l_0J_1(\theta l_0)=\frac{ia}{\theta}J_1(ka\theta),$$

这正是应有的结果②.

弹性散射总截面为

$$\sigma_e=\pi a^2\int_0^\infty\frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2}2\pi\theta d\theta=\pi a^2,$$

这个积分所以能延伸到 ∞ 是因为收敛很快. 这是在所述条件下应有的结果(参考(142.8)式)，并且和吸收截面相同，简单地等于球的几何截面. 总截面 $\sigma_t=2\pi a^2$.

---

① 见《场论》§61，题3（在黑球上的衍射问题等价于不透明幕上挖一圆孔的衍射问题）. 截面由衍射波强度除以入射流密度后得到.

② 对于快速带电粒子在"黑"核上的衍射散射问题可作同样的讨论. 此时极限值 l_0 应该由这样的条件来确定，使得粒子在库仑场中的经典运动轨道与原子核间的最短距离正好等于核半径. $l<l_0$ 时仍应令 $S_l=0$，$l>l_0$ 时 $S_l=e^{2i\delta_l}$，其中δ_l是(135.11)给出的库仑周相. 见 А. И. Ахиезер, И. Я. Померанчук, Некоторые Вопросы Теории Ядра, Гостехиздат, 1950, § 22; Journal of Physics 9, 471, 1945.

§143 慢粒子的非弹性散射

§132 中所作的低能弹性散射极限定律的推导，很易推广到存在非弹性过程时的情形.

和以前一样，$l=0$ 的散射在低能时最为重要. 根据§132 的结果，相应的 S 矩阵元为

$$S_0=e^{2i\delta_0}\approx 1+2i\delta_0=1-2ik\alpha.$$

§132 中描述的波函数性质只有一点要改变，它在无穷远处的条件[渐近式(142.1)]现在是复条件，而不再是纯弹性散射情形下的实驻波. 常数 $\alpha=-c_2/c_1$ 因此也是复数. 模量 $|S_0|$ 不再等于1. 条件 $|S_0|<1$ 意味着 $\alpha=\alpha'+i\alpha''$ 的虚部必是负的($\alpha''<0$).

把 S_0 代入(142.7)，即得弹性和非弹性散射截面：

$$\sigma_e=4\pi|\alpha|^2, \tag{143.1}$$

$$\sigma_r=4\pi|\alpha''|/k. \tag{143.2}$$

可见弹性散射截面仍和速度无关，但是非弹性截面和粒子速度成反比——**$1/v$ 定律**(H. A. Bethe, 1935). 因此，当速度降低时，与弹性散射相比，非弹性过程变得越来越重要①.

极限定理(143.1)和(143.2)当然只是截面按 k 的幂展开后的首项. 有趣的是，这两个截面展开式的下一项中不再含有(143.1)和(143.2)以外的新常数(Ф. Л. Шапиро, 1958). 这个结果是由于在(142.13)中，$l=0$ 的分波振幅

$$f_0(k)=\frac{1}{g_0(k^2)-ik}$$

中的 $g_0(k^2)$ 函数是一个偶函数. 当 k 小时这个函数可按 k 的偶次

---

① 同样地可以求出角动量 $l\neq 0$ 的分波反应截面和速度的关系，结果为 $\sigma_r^{(l)}\sim k^{2l-1}$，弹性散射截面仍和以前一样，与 k^{4l} 成正比，也就是 $k\to 0$ 时比 l 值相同的 $\sigma_r^{(l)}$ 衰减得更快.

幂展开，因此 $g_0 \approx -1/\alpha$ 的下一项是 $\sim k^2$. 如果略去这一项，$f_0(k)$ 展开式中的前两项仍可写成

$$f_0(k) \approx -\alpha(1-ik\alpha),$$

相应地，截面展开式也应保留到下一项，由此很易得到以下表式：

$$\sigma_e = 4\pi|\alpha|^2(1-2k|\alpha''|), \tag{143.3}$$

$$\sigma_r = 4\pi|\alpha''|(1-2k|\alpha''|)/k. \tag{143.4}$$

这些结果假定了相互作用在远距离处衰减得足够快. 我们在§132 中看到，如果场 $U(r)$ 的衰减快于 r^{-3}，当 $k \to 0$ 时弹性散射振幅就趋于常数极限. 这也是非弹性道存在时类似的结果(143.1)得以成立的一个必要条件①.

反应截面的 $1/v$ 律满足较弱的条件：场的衰减只需快于 r^{-2}，这可从以下对 $1/v$ 律的直观推导中清楚地看出.

碰撞中产生反应的几率，是和"反应带"内($r \sim a$ 的范围内)的入射粒子波函数的模量平方成正比的. 这一点在物理上表述了这样的一个事实，例如慢中子和核的碰撞，仅当中子"透进"核内时反应才能发生. 如果相互作用的衰减快于 r^{-2}，则从远的 r 一直到 $r \sim a$，波函数不会有数量级的改变，换句话说，当 $k \to 0$ 时，比值 $|\psi(a)/\psi(\infty)|^2$ 趋于一个有限极值(这可从薛定谔方程中的 $U\psi$ 项远小于 $\Delta\psi$ 这一事实看出). 反应截面是 $|\psi|^2$ 除以流密度. 如取 ψ 为平面波按单位流密度归一化，我们有 $|\psi|^2 \sim 1/v$，这就是所求的结果.

在带电核粒子的碰撞中，除短程核力外还有衰减缓慢的库仑场. 这个库仑场可以显著改变反应带内入射波的量值. 反应截面等于 $1/v$ 乘以 $r \to 0$ 时的库仑波函数和自由波函数的模量平方的比值. 这个比值由(136.10)，(136.11)式给出. 其结果为(库仑单

---

① (143.3)式计及了 k 的幂次展开的下一项，要求 U 的衰减比 r^{-4} 快.

位）

$$\sigma_r=\frac{2\pi A}{k^2|e^{\pm 2\pi/k}-1|};\tag{143.5}$$

指数中的正号对应于斥力，负号对应于引力.

$1/v$ 律中的系数 A 是一个常数. 如果速度远大于一个库仑单位（$k\gg1$），库仑作用不起作用，我们又回到定律 $\sigma_r=A/k$.

如果速度远小于一个库仑单位（$k\ll1$，在普通单位制中也就是 $Z_1Z_2e^2/\hbar v\gg1$，其中 Z_1e 和 Z_2e 是相碰粒子的电荷），在决定反应带内的波函数量值时库仑作用成为主要的. 对于相吸粒子的碰撞就有

$$\sigma_r=2\pi A/k^2,\tag{143.6}$$

对于相斥粒子的碰撞有

$$\sigma_r=(2\pi A/k^2)e^{-2\pi/k}.\tag{143.7}$$

后一情形中，当 $k\to0$ 时，截面趋于零. (143.6) 和 (143.7) 所差的指数因子就是越过库仑势垒的几率，在普通单位制中它就是 $\exp(-2\pi Z_1Z_2e^2/\hbar v)$.

注意，极限定律(143.6)不但适用于总截面而且也适用于每个角动量为 l 的分波截面①. 这一点可从下列事实看出，在函数 $\psi_k^{(+)}$ 的展开式(136.1)中[前面用到的(136.10)和(136.11)式中出现 $\psi_k^{(+)}$]，每个求和项中的函数 R_{kl} 有着相同的对 k 的极限关系：$k\to0$ 时径向函数都由(36.25)式给出（引力情形），而当接近力心时我们有 $R_{kl}\sim\sqrt{k}\,r^l$. 单个角动量对反应带内波函数平方的贡献为 $\sim a^{2l}/k$，亦即所有的 l 以同样的方式依赖于 k，尽管它们被小的因子 $(a/a_c)^{2l}$ 所削弱，其中 $a_c=\hbar^2/mZ_1Z_2e^2$ 是库仑制的长度单位.

§144 存在反应时的散射矩阵

§142 和 §143 中所考虑的截面 σ_r 是所有可能的非弹性散射

① 对(143.7)式同样成立.

道的总截面．现在我们来描述非弹性散射普遍理论的推导，其中每道都可分开考虑．

我们将假定，两个粒子的碰撞结果仍形成两个粒子（可能相同也可能不同）．我们把所有可能的反应道（对一个给定的能量而言）加以编号，并用适当的下标附记在这些道的有关量上．

设 i 道为输入道．此道中相碰粒子的相对运动波函数（在质心系中）早已给出，它是入射平面波与弹性散射的出射波之和：

$$\psi_i = e^{ik_iz} + f_{ii}(\theta)\frac{e^{ik_ir}}{r} \tag{144.1}$$

振幅 f_{ii} 的平方给出 i 道中的弹性散射截面：

$$d\sigma_{ii} = |f_{ii}|^2 do. \tag{144.2}$$

其它道（下标用 f）中，粒子的相对运动波函数代表出射波．前面已经解释过，这些波最好表成下列形式①

$$\psi_f = f_{fi}(\theta)\sqrt{\frac{m_f}{m_i}}\frac{e^{ik_fr}}{r}, \tag{144.3}$$

式中的 k_f 是 f 道反应产物的相对运动波矢量，θ 是它和 z 轴的夹角，m_i 和 m_f 分别是两个初态粒子的和两个末态粒子的折合质量．立体角 do 内的散射通量等于 $|\psi_f|^2$ 乘以 v_fr^2do，相应的反应截面等于这个通量除以入射通量密度（它等于 v_i）．故

$$d\sigma_{fi} = |f_{fi}|^2\frac{p_f}{p_i}do_f, \tag{144.4}$$

式中的动量 $p_i = m_iv_i$，$p_f = m_fv_f$．

§125 中我们定义过散射算符 $\hat{S}$，它把入射波变换成出射波．当有几道存在时，这个算符具有不同道之间的跃迁矩阵元．对各道为“对角”的矩阵元相当于弹性散射，而非对角元相当于各种非

① 在这里系统的初态仍用下标 i 末态仍用 f（参考 §41 附注1）．散射振幅中，末态的下标写在初态的左面，与矩阵元的下标放置方式相一致．为统一起见，截面中的下标也采用这种顺序．

弹性过程．所有这些矩阵元对别的变量而言仍为算符．它们的求法如下．

和§125中所用的方法一样，我们定义与振幅 f_{ii}、f_{fi} 有关的算符 $\hat{f}_{ii}$、$\hat{f}_{fi}$ 如下：

$$\hat{S}_{fi}=\delta_{fi}+2i\sqrt{k_i k_f}\,\hat{f}_{fi}. \tag{144.5}$$

按照这个定义很易看出，所得的 S 矩阵一定满足幺正条件．因为和§125中一样，我们可以把输入道的波函数写成一组入射波和出射波：

$$\begin{aligned}\psi_i&=F(-\mathbf{n}')\frac{e^{-ik_i r}}{r\sqrt{v_i}}-(1+2ik_i\hat{f}_{ii})F(\mathbf{n}')\frac{e^{ik_i r}}{r\sqrt{v_i}}\\&=F(-\mathbf{n}')\frac{e^{-ik_i r}}{r\sqrt{v_i}}-\hat{S}_{ii}F(\mathbf{n}')\frac{e^{ik_i r}}{r\sqrt{v_i}}\end{aligned} \tag{144.6}$$

为方便计，上式与(125.3)式相比多引进了一个因子 $1/\sqrt{v_i}$．采用以上定义的振幅后，f 道的波函数就为

$$\begin{aligned}\psi_f&=2ik_i\sqrt{\frac{m_f}{m_i}}\hat{f}_{fi}F(\mathbf{n}')\frac{e^{ik_f r}}{r\sqrt{v_i}}\\&=\hat{S}_{fi}F(\mathbf{n}')\frac{e^{ik_f r}}{r\sqrt{v_f}}.\end{aligned} \tag{144.7}$$

入射波的通量必等于所有道的出射波通量之和．这个要求反映了这样一个明显的条件：碰撞中能够产生的所有过程(弹性和非弹性)的几率之和必等于1．鉴于球面波的分母中有 $\sqrt{v}$ 因子，这些波的通量密度中不再出现速度．因此上述条件简单地意味着入射波与出射波的集合具有同样的归一化．所以，这个条件又可表成散射算符的幺正条件，只要把这个算符看成是对各道编号数而言的一个矩阵，对于算符 $\hat{f}_{fi}$，这个条件变成

$$\hat{f}_{fi}-\hat{f}^{+}_{if}=2i\sum_n k_n\hat{f}_{fn}\hat{f}^{+}_{in}, \tag{144.8}$$

与(125.7)式相类似，式中的指标＋代表取复共轭并对所有的矩阵

下标取转置，但道的编号下标除外。

S 矩阵对轨道角动量具有定值 l 的态是对角的，相应的矩阵元用指标(l)相区别. 把算符 $\hat{f}_{ii}$ 和 $\hat{f}_{fi}$ 作用到函数(125.17)上，我们得到以下形式的弹性和非弹性散射振幅：

$$\left.\begin{aligned} f_{ii}&=\frac{1}{2ik_i}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(S_{ii}^{(l)}-1)P_l(\cos\theta),\\ f_{fi}&=\frac{1}{2i\sqrt{k_ik_f}}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)S_{fi}^{(l)}P_l(\cos\theta). \end{aligned}\right\} \tag{144.9}$$

相应的积分截面为

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{ii}&=\frac{\pi}{k_i^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)|1-S_{ii}^{(l)}|^2,\\ \sigma_{fi}&=\frac{\pi}{k_i^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)|S_{fi}^{(l)}|^2. \end{aligned}\right\} \tag{144.10}$$

前者与(142.3)式相同. 总的反应截面 σ_r(来自输入道 i)为

$$\sigma_r=\sum_f{}'\sigma_{fi},$$

式中对 $f\neq i$ 的所有 f 求和，由于 S 矩阵是幺正的，我们有

$$\sum_f{}'|S_{fi}|^2=1-|S_{ii}|^2.$$

上式给出(142.4)式的 σ_r.

散射过程对时间反演的对称性(**倒易定理**)由下式给出：

$$\hat{S}_{fi}=\hat{S}_{i^*f^*}, \tag{141.11}$$

也就是

$$\hat{f}_{fi}=\hat{f}_{i^*f^*}. \tag{144.12}$$

式中符号 i^* 和 f^* 代表这样两个态，它们与 i 和 f 态的区别在于

把粒子的动量和自旋分量全部变号①，它们称为态 i 和 f 的时间反演态. (144.11)和(144.12)式推广了弹性散射的(125.11)和(125.12)式②.

(144.12)式导致反应截面的以下关系式：

$$d\sigma_{fi}/p_f^2 do_f = d\sigma_{i^*f^*}/p_i^2 do_{i^*}, \tag{144.13}$$

此式表述了**细致平衡原理**.

§126 中曾经提及，如果微扰论可用，则在一级近似中我们不但有倒易定理而且还有直接过程 $i\to f$ 和逆过程 $f\to i$（按字面含义的逆过程）之间的振幅关系. 这个关系由方程 $f_{fi}=f_{if}^*$ 表出，它对非弹性过程也能很好地成立（也在一级近似下）. 相应的截面关系则为

$$\frac{d\sigma_{fi}}{p_f^2 do_f}=\frac{d\sigma_{if}}{p_i^2 do_i}. \tag{144.14}$$

如果截面对 p_f 的所有方向积分，并对末态粒子自旋 s_{1f}, s_{2f} 的方向求和，还对初态粒子的动量 p_i 以及自旋 s_{1i}, s_{2i} 的方向求平均，那么 $i\to f$ 和 $i^*\to f^*$ 这两个跃迁之间的区别就不再存在. 令这样的截面为

$$\overline{\sigma_{fi}}=\frac{1}{4\pi(2s_{1i}+1)(2s_{2i}+1)}\sum_{(m_s)}\int d\sigma_{fi} do_i,$$

上式中对所有粒子的自旋分量求和，求和及积分号前面的因子是由于我们不是对初态粒子的有关量求和而是求平均. 把(144.13)写成以下形式：

$$p_i^2 d\sigma_{fi} do_{i^*} = p_f^2 d\sigma_{i^*f^*} do_f,$$

---

① 对于复合粒子（原子和原子核），这里的"自旋"取作总的内禀角动量，它由组成部分的自旋和内部运动的轨道角动量相加而成.

② 我们在这里略去了一个(−1)因子，它在有自旋粒子的碰撞中可能会出现[参考(140.11)]，这一点当然不会影响到截面式(144.13).

进行积分和求平均以后，我们得到

$$g_i p_i^2 \overline{\sigma}_{fi} = g_f p_f^2 \overline{\sigma}_{if}, \tag{144.15}$$

其中

$$g_i = (2s_{1i}+1)(2s_{2i}+1), \quad g_f = (2s_{1f}+1)(2s_{2f}+1), \tag{144.16}$$

上式给出了初态粒子对或末态粒子对的自旋取向数，称为 i 态和 f 态的**统计权重**.

最后，我们提一下振幅 f_{fi} 的下列性质. 我们在 §140 中已看到，当 $p_i \to 0$ 时截面 σ_{fi} 按 $1/p_i$ 变化(如果相互作用在远距离处衰减得足够快)，根据(144.4)式，这意味着 $p_i \to 0$ 时 $f_{fi} \to$ 常数. 从对称性(144.12)可知，当 $p_f \to 0$ 时 f_{fi} 也趋于一个常数. 我们将在 §147 中回到这个结论上来.

§145 布赖特和维格纳公式

我们在 §134 中引进了准定态的概念，这种态具有有限的但是比较长的寿命. 在能量不太高的核反应领域中，通过**复合核**的形成阶段[①]，出现了很大一类这样的态.

这个过程的直观物理图像是这样的，入射到原子核上的粒子与核内的核子相互作用而和它们“并合”在一起组成一个复合系统，所带入的粒子能量被分配到许多核子上. 共振能相当于这个复合系统的准分立能级. 准定态的长寿命(与原子核内核子的运动周期相比较而言)来自这样的事实，在大部分的时间内能量被分配到许多粒子身上，致使其中没有一个粒子具有足够的能量使它能够克服其余粒子的引力而逸出核外. 只有在相当少的情况下，才会有足够高的能量集中到其中的一个核子身上，这时复合核就

① 复合核的概念来自玻尔(N. Bohr, 1936).

会以各种不同的方式进行蜕变，对应于各种可能的反应道①.

以上描述的碰撞特点表明，发生非弹性过程的可能性不会影响到弹性振幅中与复合核性质无关的势散射部分(见§134)；非弹性过程只能改变弹性振幅的共振部分、根据同一理由，通过复合核的形成阶段而实现的那些非弹性散射过程，它们的振幅全都具有纯共振的特性．所有振幅中的共振分母(这个分母与

$$E=E_0-\frac{i}{2}\Gamma$$

时入射波的系数等于零有关)仍保持原来的$\left(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma\right)$的形式，$\Gamma$仍为复合核任一给定准定态的衰变总几率.

以上这些考虑再加上散射振幅必须满足的幺正条件，足以建立这些振幅的形式.

采用对称的形式进行计算是比较方便的，我们把复合核的所有可能的蜕变道进行编号，而不事先标出哪个是该反应的输入道．我们用a, b, c, …代表道的编号下标．我们还将考虑准定态的具有l值的分波振幅②．如前所述，我们把这些待求的振幅表成以下形式：

$$f_{ab}^{(l)}=\frac{1}{2ik_a}(e^{2i\delta_a}-1)\delta_{ab}-\frac{1}{2\sqrt{k_ak_b}}e^{i(\delta_a+\delta_b)}\frac{\Gamma M_{ab}}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma} \quad (145.1)$$

(为简洁计，常数δ_a和M_{ab}上的(l)指标已略去)．式中第一项仅

---

① 在这些相互竞争着的各种反应道中，也包括入射粒子的辐射俘获，此时复合核从一个激发态跃迁到它的基态而放出一个γ光子．由于辐射跃迁的几率比较小，这个过程也是"缓慢"的.

② 我们先不考虑由于过程中含有粒子自旋而产生的复杂性.

当 $a=b$ 时才存在，它代表 a 道中的势弹性散射振幅，其中常数 δ_a 和(134.12)式中的 $\delta_l^{(0)}$ 相同．(145.1)式中的第二项对应于共振过程．此项中共振因子的系数是这样选定的，使得应用幺正条件后结果被简化(见后)．

由于所考虑的散射具有给定的轨道角动量绝对值，这个值对时间反演并不变号，倒易定理(对时间反演而言的对称性)就可以简单地表成振幅 $f_{ab}^{(1)}$ 对下标 a, b 的对称性．由此可知，系数 M_{ab} 一定也有这样的对称性($M_{ab}=M_{ba}$)．

振幅 $f_{ab}^{(1)}$ 的幺正条件为[参考(144.8)]

$$\operatorname{Im} f_{ab}^{(1)}=\sum_c k_c f_{ac}^{(1)} f_{bc}^{(1)*}, \tag{145.2}$$

把(145.1)代入，经过直接计算后得

$$\frac{M_{ab}^*}{E-E_0-\frac{1}{2}i\Gamma}-\frac{M_{ab}}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma}=\frac{i\Gamma\sum_c M_{ac}M_{bc}^*}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}$$

如果这个方程对所有的能量 E 恒成立，首先应有 $M_{ab}=M_{ab}^*$，亦即 M_{ab} 是一个实量．于是得

$$M_{ab}=\sum_c M_{ac}M_{bc}, \tag{145.3}$$

亦即系数矩阵 M_{ab} 必须等于其自身的平方．

实对称矩阵 M_{ab} 通过适当的线性正交变换 $\hat{U}$ 以后可以化成对角形式．用 $M^{(\alpha)}$ 标记它的对角元(本征值)，这个变换可写成

$$\sum_{a,b} U_{\alpha a}U_{\beta b}M_{ab}=M^{(\alpha)}\delta_{\alpha\beta},$$

式中的变换系数满足以下正交关系：

$$\sum_a U_{\alpha a}U_{\beta a}=\delta_{\alpha\beta}, \tag{145.4}$$

逆变换为

$$M_{ab}=\sum_{\alpha}U_{\alpha a}U_{\alpha b}M^{(\alpha)}. \tag{145.5}$$

(145.3)式给出了本征值 $M^{(\alpha)}$的条件 $M^{(\alpha)}=(M^{(\alpha)})^2$，因此它们只能是0或1，如果只有一个$M^{(\alpha)}$不等于零(设为$M^{(1)}=1$)，则(145.5)给出

$$M_{ab}=U_{1a}U_{1b}, \tag{145.6}$$

亦即所有的矩阵元 M_{ab} 都可用$U_{1a}(a=1, 2, \cdots)$这组量表出. 如果有几个 $M^{(\alpha)}$不等于零，那么矩阵元 M_{ab} 可用 $U_{1a}, U_{2a}, \cdots$几组量的和表出，这些量只有正交关系因而是独立的. 这种情形相当于偶然简并，此时复合核的几个不同准定态对应于同一个准分立能级①. 忽略这种不重要的情形，亦即只考虑非简并能级，我们就可得出这样的结论：矩阵元M_{ab}等于一些量的乘积，其中的每个量只和一个道的指标有关.

采用记号

$$|U_{1a}|=\sqrt{\Gamma_a/\Gamma},$$

可把(145.6)式写成

$$M_{ab}=\pm\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b}/\Gamma, \tag{145.7}$$

M_{ab}的符号与U_{1a}和U_{1b}的符号有关，还不能确定. 考虑到等式$\Sigma U_{1c}U_{1c}=1$，所定义的 Γ_a满足下式:

$$\sum_{a}\Gamma_a=\Gamma, \tag{145.8}$$

Γ_a称为各个道的**分宽度**. 公式(145.1)，(145.7)和(145.8)给出了待求的散射振幅的一般形式.

---

① 这一点特别清楚地表现在所有的$M^{(\alpha)}=1$时的情形，由(145.4)和(145.5)，此时有$M_{ab}=\delta_{ab}$，亦即不同道之间没有跃迁. 换句话说，这种情形相当于存在着若干个彼此独立的准分立态，每个态在一个道的弹性散射中出现.

现在把最终公式改写一下，取某个固定的道为输入道①. 该道的分宽度记作Γ_e(**弹性宽度**)其它反应道的宽度记作Γ_{r1}, Γ_{r2}, ….

弹性散射总振幅为

$$f_e(\theta)=f^{(0)}(\theta)-\frac{2l+1}{2k}\frac{\Gamma_e}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma}e^{2i\delta_l^{(0)}}P_l(\cos\theta), \tag{145.9}$$

式中 k 是入射粒子的波数，$f^{(0)}$是势散射振幅. 此式和(134.12)式的区别在于共振项分子中的Γ换成了较小的Γ_e.

早已提过非弹性过程的振幅是纯共振型的. 微分截面为

$$d\sigma_{ra}=\frac{(2l+1)^2}{4k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_{ra}}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}[P_l(\cos\theta)]^2, \tag{145.10}$$

积分截面为

$$\sigma_{ra}=(2l+1)\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_{ra}}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}. \tag{145.11}$$

所有非弹性过程的总截面为

$$\sigma_r=(2l+1)\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_r}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}, \tag{145.12}$$

其中 $\Gamma_r=\Gamma-\Gamma_e$ 称为该能级的总**非弹性宽度**.

还想知道的是反应截面在共振值 $E=E_0$附近的能量范围内的积分结果. 由于 σ_r 离开共振时衰减得很快，对 $E-E_0$的积分可以延伸为$-\infty$到$+\infty$，求得

$$\int\sigma_r dE=(2l+1)\frac{2\pi^2}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_r}{\Gamma}. \tag{145.13}$$

在慢中子散射中(它的波长远大于原子核的线度)，只有 s 波散射是重要的，它的势散射振幅是一个实常数$-\alpha$. (134.14)变

① 这些公式首先由布赖特和维格纳得到(G. Breit and E. Wigner, 1936).

成

$$f_e=-\alpha-\frac{\Gamma_e}{2k\left(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma\right)}. \tag{145.14}$$

弹性散射总截面为

$$\sigma_e=4\pi\alpha^2+\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e^2+4\alpha k\Gamma_e(E-E_0)}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}. \tag{145.15}$$

$4\pi\alpha^2$这一项可以称为**势散射截面**. 我们看到共振区内存在着势散射和共振散射的干涉. 只有在该能级的邻近($E-E_0\sim\Gamma$)才能略去振幅α（记得$|\alpha k|\ll1$), 此时的慢中子弹性散射截面公式变成

$$\sigma_e=\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e^2}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}. \tag{145.16}$$

弹性和非弹性散射的总截面为

$$\sigma_t=\sigma_e+\sigma_r=\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}. \tag{145.17}$$

当势散射可忽略时, 截面σ_e, σ_{ra}可表成以下形式:

$$\sigma_e=\sigma_t\frac{\Gamma_e}{\Gamma}, \qquad \sigma_{ra}=\sigma_t\frac{\Gamma_{ra}}{\Gamma}.$$

σ_t是所有共振过程的截面之和, 可以看作是复合核的形成截面. 各种弹性和非弹性过程的截面, 等于σ_t乘以复合核蜕变为该道的相对几率, 后者是能级总宽度和相应分宽度的比值. 截面的这种表述方式, 完全是由于散射振幅分子中的系数M_{ab}能够进行因式分解的结果, 它相当于这样的物理图象, 该碰撞过程可分两步实现: 先形成处于某一准分立态中的复合核, 然后通过某一个道

蜕变①.

正如§134中早已提到的，此处所讨论公式的适用范围只受到一个条件的限制，即差值$|E-E_0|$必须小于该复合核两个(具有相同的角动量值)相邻准分立能级的间距D. 我们还提到过，如果$E=0$值位于共振区内，上述这些公式不允许过渡到$E\to 0$的极限. 在这种情形下公式应作修改，即把能量E_0改成某个有关的常数ϵ_0，把弹性宽度Γ_e改成$\gamma_e\sqrt{E}$，非弹性宽度Γ_r仍应看作常数(H. A. Bethe and G. Placzek, 1937)②. 这些修改使得当$E\to 0$时，非弹性截面(145.12)按$1/\sqrt{E}$增长，与慢粒子非弹性散射的普遍理论相一致(§143).

当考虑相碰粒子的自旋以后，公式一般讲来非常复杂. 我们只考虑最简单的但是比较重要的慢中子散射情形，参与散射的只有$l=0$的轨道角动量. 复合核的自旋由靶核的自旋i和中子的自旋$s=\frac{1}{2}$相加而得，它可取$j=i\pm\frac{1}{2}$两个值(我们假定$i\neq 0$，否则公式不需改变). 复合核的每个准分立能级和一个确定的j值相联系，因此反应截面等于(145.12)式(取$l=0$)乘以几率$g(j)$，$g(j)$就是当有一个共振能级存在时原子核加中子这个系统具有必要的j值的几率.

我们假定中子和靶核的自旋取向都是完全任意的，对i和s这一对自旋讲来，共有$(2i+1)(2s+1)=2(2i+1)$种可能的取向.

---

① 所有以上的计算都是以$a+X=b+Y$型的反应为基础的，从两个初始粒子(入射粒子和核)出发变成两个粒子. 但从所得结果的物理本质可以看出，这样的假定并不是必需的. (145.11)那样的积分截面式对原子核中逸出多个粒子的反应讲来也是成立的.

② 要注意的是，对于小能量情形下可能发生的那些非弹性过程讲来(例如辐射俘获)，$E=0$值不是一个阈值. 当能量接近于该反应的阈值时(低于阈值该反应不会发生)，分宽度Γ_{ra}应作Γ_e所作的那种修改.

其中有 $2j+1$ 种取向对应于给定的总角动量值 j，假定所有的空间取向都是等几率的，我们求得具有给定 j 值的几率为

$$g(j)=\frac{2j+1}{2(2i+1)}. \tag{145.18}$$

弹性散射的截面公式也应作同样的修改，但应记得势散射中这两个 j 值全都存在，因此(145.15) 式的第二项中应该包含一个 $g(j)$ 因子(j 为该共振能级的总角动量)，$4\pi\alpha^2$ 这一项应改为求和式：

$$\sum_j g(j)\,4\pi[\alpha^{(j)}]^2.$$

共振反应通过复合核的形成阶段(处于某一准定态中)这一事实，导致有关反应产物角分布问题的某些一般性结论。每个准定态(除了其它特性以外)具有一定的宇称．因而这个复合核蜕变后形成的 $b+Y$ 粒子系统也有同样的宇称．这意味着该系统的波函数及其反应振幅当坐标系反演后只是乘上了一个 ±1 因子；振幅的平方即截面因而保持不变．坐标系的反演对确定散射方向的极角和方位角讲来意味着作变换 $\theta\to\pi-\theta$, $\varphi\to\pi+\varphi$(在系统的质心系中)．反应产物的角分布因而对这个变换保持不变，特别是，当我们对参与反应的所有粒子的自旋取向平均以后，截面只和散射角 θ 有关，对这个角而言的角分布必然对称于变换 $\theta\to\pi-\theta$，也就是角分布(在质心系中)对称于粒子碰撞方向的垂直平面①．

鉴于复合核具有大量密集的能级，截面随能量的具体变化对许多散射过程说来极为复杂，这种复杂性造成了一个困难，使我们难于发现从一个核到另一个核时截面性质的任何系统性变化．因此我们就有理由去研究抛开共振结构细节的那种截面行为，也就

① 对于无自旋粒子，微分反应截面简单地正比于$[P_l(\cos\theta)]^2$，这种对称性很明显．

是对远大于能级间距的能量间隔进行平均以后的截面行为. 这样的处理也不必区分不同类型的非弹性过程. 只把散射分为“弹性”和“非弹性”部分(其含义见后)①.

为了说明平均过程的含义,我们仍略去与自旋有关的复杂性,来考虑 $l=0$ 的分波截面.

按照(142.7)式,

$$\left.\begin{aligned}&\sigma_e=\frac{\pi}{k^2}|S-1|^2,\quad \sigma_r=\frac{\pi}{k^2}(1-|S|^2),\\&\sigma_t=\frac{\pi}{k^2}2(1-\mathrm{Re}S)\end{aligned}\right\}\tag{145.19}$$

弹性和非弹性截面以及由此而得的总截面通过同一个量 S (为简洁计省略了指标(0))表达出来. 对能量间隔求平均时, 与 S 成线性关系的总截面可以通过 S 的平均值表成

$$\bar{\sigma}_t=\frac{\pi}{k^2}2(1-\mathrm{Re}\bar{S}),\tag{145.20}$$

$1/k^2$ 因子变化缓慢, 不受平均的影响, 平均以后的“弹性”截面被定义成为

$$\bar{\sigma}_e^*=\frac{\pi}{k^2}|\bar{S}-1|^2,\tag{145.21}$$

它一般地不等于平均值 $\bar{\sigma}_e$, 换句话说, 这样的弹性散射是先对出射波 Se^{ikr}/r 中的振幅平均以后再来定义的、采用这个定义, 一个波包的弹性散射保持它的形状不变. 我们可以说, (145.21)式的截面与散射的“相干”部分有关. 这就意味着, 通过形成复合核而发生的那一部分弹性散射被排除在外: 当一长寿命的复合核已经形成随后又蜕变时, 入射波包的特征当然全都丧失. 这个平均化模型中的“非弹性”散射现在自然是由差值 $\bar{\sigma}_a^*=\bar{\sigma}_t-\bar{\sigma}_e^*$ 来定义, 即

---

① 以下的平均方法(进展到所谓核散射的光学模型)是由 V. F. Weisskopf, C. E. Porter, and H. Feshbach (1954)提出的.

$$\bar{\sigma}_a^* = \frac{\pi}{k^2}(1-|\bar{S}|^2). \tag{145.22}$$

因此其中不但包括各种非弹性过程，也还包括形成中间复合核而发生的那一部分弹性散射。

很易看出，这种解释给出了极限情形的正确处理，因而可以进行合理的内插。

在低能范围内，共振之间分得很开($\Gamma \ll D$)，每个能级附近的 S 值由下式给出：

$$S = e^{2i\delta^{(0)}}\left(1-\frac{i\Gamma_e}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma}\right),$$

平均后得

$$\bar{S} = e^{2i\delta^{(0)}}\left(1-\frac{\pi\bar{\Gamma}_e}{D}\right) \tag{145.23}$$

其中 $\bar{\Gamma}_e$ 和 D 是对所考虑能量范围内所有的能级平均以后所得的弹性宽度和平均能级间距，缓变函数 $\delta^{(0)}(E)$ 在这个平均中可看作一个常数。从而得

$$\bar{\sigma}_a^* = \frac{\pi}{k^2}\frac{2\pi\bar{\Gamma}_e}{D}, \tag{145.24}$$

式中已略去 $\sim\Gamma/D$ 的小项①. 此式实际上和截面 (145.17) 的平均值一致，如前所述，它对应于复合核的形成.

随着复合核激发能量的增大，能级间距减小，蜕变几率(以及能级的总宽度)增大，以致能级开始交叠（此时准分立能级这一概念本身也在很大程度上失去它的意义）. 函数 $S(E)$ 的不规则性就逐渐平滑下去，使得精确函数和平均函数的差别逐渐变小，截面式(145.22)就和(145.19) 式给出的 σ_r 相同. 这一点与下列事实一

① 由于其它能级的存在而在一个能级的范围内所产生的那些项，都具有同样的数量级.

致，高能时复合核通过输入道而蜕变与该能量下可能发生的各种蜕变方式比较起来是不重要的．因此在这个能量范围内，所有参与形成复合核的过程都可以看作是非弹性的．

由此可见，平均模型中的散射还是能用一个量 $\bar{S}$ 来确定，现在 $\bar{S}$ 是能量的光滑函数．在**光学模型**中，为了算出这个函数，原子核的散射特性用一个具有复势的力场来近似．该势的虚部使其结果除弹性散射外还有粒子的吸收，这种吸收相当于平均模型中的"非弹性"散射，其截面由(145.22)式给出．

§146 反应中的末态相互作用

反应结果所产生的粒子之间的相互作用，可以对它们的能量分布和角分布产生重要的影响．而这种效应，当相互作用粒子的相对速度很小时自然特别明显．例如在伴有两个或更多个核子辐射的核反应中，就存在着这种现象，在这里效应来自自由核子之间的核力作用①．

设 $\mathbf{p}_0$ 为逸出核子对的质心动量，$\mathbf{p}$ 为它们的相对动量．我们假定 $p \ll p_0$，因而相对动能 $E=p^2/m$（m 为核子质量）远小于质心动能 $E_0=p_0^2/4m$．我们还假定 E_0 远大于双核子系统的(真的或虚的)能级 ϵ．这就是说，仅假定核子间的相对运动是"慢"的，而核子本身的运动都是"快"的．

反应几率是和处于"反应带"内的生成粒子的波函数模量平方成正比的，这个"带"内的粒子间距具有核力力程 a 的数量级（见§134 中对于初始粒子的类似讨论）．在目前情形下，我们的目的只是求出反应几率和一对核子的相对运动特性之间的关系．因此

① 下述结果先由 A. B. Migdal(1950)得到，后由K. M. Watson(1952)独立地得到．

只需考虑相对运动波函数 $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ 就足够了，生成一对相对动量在 d^3p 区间内的核子的几率为

$$dw_{\mathbf{p}}=\text{常数}\times|\psi_{\mathbf{p}}(a)|^2d^3p, \tag{146.1}$$

§136 中曾经指出过，为了求出一个系统通过散射进入具有确定运动方向的状态的几率，我们应该采用(在无穷远处)只含入射波和一个平面波的末态波函 $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$ 作为波函数，这些函数应按动量的 δ 函数归一化. $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$ 函数也可从 $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$ 函数直接得到(取复共轭并改变 $\mathbf{p}$ 的符号)，$\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$ (在无穷远处) 含有出射球面波与两粒子的相互散射相当. 代入(146.1)时两者的差别并不重要，即(146.1)中的 $\psi_{\mathbf{p}}$ 可以取作 $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$，于是问题就化为早已讨论过的慢粒子共振散射.

$\psi_{\mathbf{p}}$函数在 $r\sim a$ 区域内的具体形状尽管是不知道的，为了求出几率和能量E的关系，我们只需考虑 $r\lesssim 1/k\gg a$ 距离处的这个函数(式中的 $\mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$; 已假定 $ka\ll 1$)，然后把它延伸到距离 $r\sim a$ 处就足够了①. $\psi_{\mathbf{p}}$ 的主要贡献来自球面波(含有 $1/r$ 因子)，这个波等于一组 l 值不同的分波，它们的振幅就是相应的散射振幅. 由于低能时 $l\neq 0$ 的散射振幅比较小，求 $|\psi_{\mathbf{p}}(a)|^2$ 时只需考虑 s 波. 因此根据(133.7)式有

$$\psi_{\mathbf{p}}\sim\frac{1}{\kappa+ik}\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{146.2}$$

其中 $\kappa=\sqrt{2m|\epsilon|}/\hbar$，而 ϵ 为双核子系统的束缚(或虚)态能量②. 上式代入(146.1)得

$$dw_{\mathbf{p}}=\text{常数}\times\frac{d^3p}{E+|\epsilon|}. \tag{146.3}$$

---

① 这样做是允许的，因为在 $r\ll 1/k$ 的区域内，确定 $\psi_{\mathbf{p}}$ 的薛定谔方程中可以略去能量E. 因此这个区域内 $\psi_{\mathbf{p}}$和E的关系完全决定于它和 $r\sim 1/k$ 区域内函数的"衔接"条件.

② 这里所指的是自旋平行或反平行的 np 系统，或者是自旋反平行的 nn 系统. 至于 pp 系统，由于库仑斥力而使情况复杂化，此时要用 §138 中给出的理论来处理.

可见动量的方向分布(在双核子系统的质心系中)是各向同性的．相对运动的能量分布由下式给出：

$$dw_E = 常数 \times \frac{\sqrt{E}\,dE}{E+|\epsilon|}. \tag{146.4}$$

我们看到，核子间的相互作用使得能量分布在低能区的 $E\sim|\epsilon|$ 处出现一个极大值．[①]

实验室坐标系中，小的 θ 角(两粒子动量的夹角)对应于小的相对动量值 ($p\ll p_0$)．因此 E 分布中存在着极大值，对应于实验室坐标系中核子逸出方向间的角关联在小的 θ 值时出现增长的几率．

设 $\mathbf{p}_1$ 和 $\mathbf{p}_2$ 是实验室坐标系中两个核子的动量，则有

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \qquad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)$$

$\left(两个相同粒子的折合质量为\frac{1}{2}m\right)$．以上两式矢乘后得 $\mathbf{p}_0\times\mathbf{p} = \mathbf{p}_1\times\mathbf{p}_2$，故当 $p\ll p_0$ 时有

$$p_0 p_\perp = p_1 p_2 \sin\theta \approx \frac{1}{4}p_0^2\theta,$$

或 $\theta = 4p_\perp/p_0$，其中 $p_\perp$ 是矢量 $\mathbf{p}$ 相对于 $\mathbf{p}_0$ 方向而言的横向分量，θ 是 $\mathbf{p}_1$ 和 $\mathbf{p}_2$ 方向间所夹的小角．把(146.3)改写成以下形式：

$$dw_{\mathbf{p}} = 常数 \times \frac{2\pi p_\perp dp_\perp dp_\parallel}{(p_\perp^2 + p_\parallel^2)\frac{1}{m} + |\epsilon|},$$

并对 $p_\parallel$ 积分，即得对 θ 角而言的几率分布．由于积分收敛很快，积分限可延伸到从 $-\infty$ 到 $+\infty$，最后结果为

① 严格讲来，(146.3)(146.4) 式中的常系数也可能依赖于 E(通过整个反应产物系统的其余部分的波函数)，但是这样的依赖关系是很弱的：这个系数作为 E 的函数，只有在该反应中核子对所能具有的整个能量范围内($\sim E_0$)才会有显著的变化，因此对 $E\ll E_0$ 区间内的分布讲来，这种依赖关系与(146.4)式所示的强烈关系相比可以略去不计．

$$dw_\theta = 常数 \times \frac{\theta d\theta}{\sqrt{\theta^2 + 4|\epsilon|/E_0}}, \tag{146.5}$$

立体角元 $do \approx 2\pi\theta d\theta$ 的角分布在 $\theta \sim \sqrt{|\epsilon|/E_0}$ 处有一极大值.

§ 147. 反应阈附近的截面行为

如果反应产物的内能之和超过了初始粒子的内能之和，这个反应就有一个阈：仅当碰撞粒子的动能(在质心系中) E 超过某个一定的"阈"值 E_t 时，这个反应才有可能发生. 我们来考察阈值附近的反应截面依赖于能量的特点. 我们假定反应产物只有两个粒子($A+B=A'+B'$ 型).

在阈的附近，生成粒子的相对速度 v' 很小，这种反应与碰撞粒子速度很低的反应正好相反. 截面和 v' 的关系因此很易通过(144.13)式的细致平衡原理以及反应的已知能量关系求出，而 v' 是该式中输入道的速度(§ 143). 在很大一类反应中，A' 和 B' 粒子间不存在库仑作用(例如产生一个慢中子的核反应)，因而求得的反应截面与 $v'^2(1/v')$ 成正比①，即

$$\sigma_r \sim v' \tag{147.1}$$

同理我们求得截面和碰撞粒子能量的下列关系：速度 v' 从而还有反应截面 σ_r 与差值 $E-E_{阈}$ 的平方根成正比

$$\sigma_r = A\sqrt{E-E_{阈}} \tag{147.2}$$

不同道的散射振幅间由幺正条件联系. 因此打开一个新道也使其它过程的截面包括弹性散射截面在内的能量关系式中出现某些奇点(E. P. Wigner, 1948; А. И. Базь, 1957; G. Breit, 1957). 为了阐明这种现象的由来及性质，我们考虑一个简单情形，此时低于反应阈的只有弹性散射.

---

① 这个结果相当于 § 144 末导出的 $p_f \to 0$ 时振幅 f_{fi} 的常数极限. 截面式(144.4)正比于 p_f.

在阈值附近，所产生的 A' 和 B' 粒子处于轨道角动量 $l=0$ 的态中[对应于 (147.2)式]. 如果反应中的粒子无自旋，轨道角动量守恒，$A+B$ 粒子系统也处于 s 态中. 按照(142.7)，$l=0$ 的反应分截面与弹性散射的 S 矩阵元的关系为

$$\sigma_r^{(0)}=\frac{\pi}{k^2}(1-|S_0|^2), \tag{147.3}$$

式中 k 是碰撞粒子的波数. 令(147.2)和(147.3)相等，我们求出正好在反应阈以上的精确到$\sqrt{E-E_阈}$数量级的模量$|S_0|$，它等于

$$|S_0|=1-\frac{k_阈^2}{2\pi}A\sqrt{E-E_阈}, \quad (E>E_阈), \tag{147.4}$$

式中$k_阈=\sqrt{2mE_阈}/\hbar$, m 是粒子 A 和 B 的折合质量，阈值以下只有弹性散射，故

$$|S_0|=1, (E<E_阈). \tag{147.5}$$

但是散射振幅从而 S_0 应该是整个能量变化区域内的解析函数，这样的函数 [在阈值以上取值为 (147.4)，在阈值以下取值为(147.5)]，可同样精确地由下式表出

$$S_0=e^{2i\delta_0}\left[1-\frac{k_阈^2}{2\pi}A\sqrt{E-E_t}\right], \tag{147.6}$$

式中的 δ_0 是常数. $E<E_阈$ 时上式的根号变成虚数，方括号内表式的模量和 1 只差一个更高级的小量.

对于所有的 $l\neq0$，不存在非弹性散射，所以

$$S_阈=e^{2i\delta_l}, \quad (l\neq0). \tag{147.7}$$

在阈值附近，周相 δ_l 应取它在 $E=E_阈$ 处的值.①

把所得的 $S_阈$ 值代入(142.2)，即得反应阈附近散射振幅的以下表式:

---

① 由于 $\delta_l(E)$在 $E>E_阈$ 和 $E<E_阈$ 时都是实函数，它可按 $E-E_阈$ 的整数幂展开成级数.

$$f(\theta, E)=f_{\text{阈}}(\theta)-\frac{k_t}{4\pi i} A \sqrt{E-E_{\text{阈}}} e^{2i\delta_0}, \qquad (147.8)$$

其中 $f_t(\theta)$ 是 $E=E_t$ 时的散射振幅. 因此散射微分截面为

$$\frac{d\sigma}{do}=|f_{\text{阈}}(\theta)|^2+\frac{k_{\text{阈}}}{2\pi} A \sqrt{E-E_{\text{阈}}} \operatorname{Im}\{f_{\text{阈}}(\theta) e^{-2i\delta_0}\}, E>E_{\text{阈}},$$

$$=|f_{\text{阈}}(\theta)|^2-\frac{k_{\text{阈}}}{2\pi} A \sqrt{E-E_{\text{阈}}} \operatorname{Re}\{f_{\text{阈}}(\theta) e^{-2i\delta_0}\}, E<E_{\text{阈}},$$

把振幅 $f_{\text{阈}}$ 写成 $|f_{\text{阈}}|e^{i\alpha(\theta)}$, 最后可把结果写成下列形式

$$\frac{d\sigma}{do}=|f_{\text{阈}}(\theta)|^2-\frac{k_{\text{阈}}}{2\pi} A|f_{\text{阈}}(\theta)|\sqrt{|E-E_{\text{阈}}|} \times \begin{cases}\sin(2\delta_0-\alpha), E>E_{\text{阈}}, \\ \cos(2\delta_0-\alpha), E<E_{\text{阈}},\end{cases} \qquad (147.9)$$

这个公式中截面和能量的关系，根据角度 $2\delta_0-\alpha$ 在第一，第二，第三和第四象限内而分别具有图 50a, b, c, d 的形式. 每种情形下都有两个分支位于公共的垂直切线的两边。

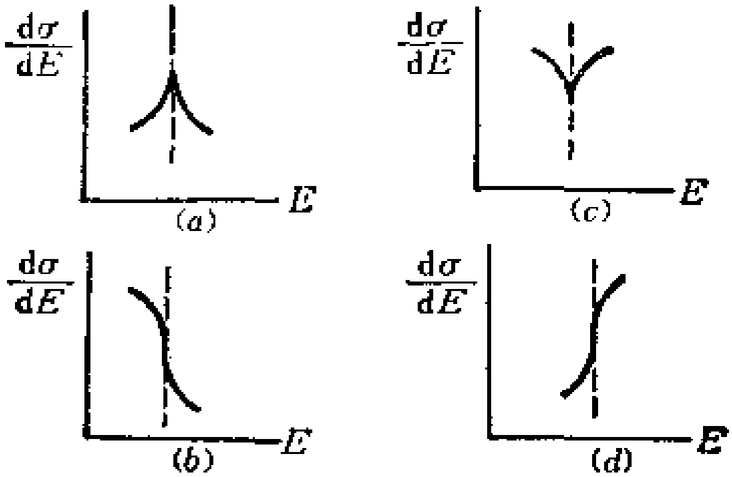


图 50

(147.9)对 do 积分时，第二项的积分贡献只能来自 $f_{\text{阈}}(\theta)$ 的各向同性部分，即弹性散射的 s 分波振幅 $(e^{2i\delta_0}-1)/2ik_{\text{阈}}$. 从而得阈值附近的弹性散射总截面

$$\sigma=\sigma_{\text{阈}}-2A\sqrt{|E-E_{\text{阈}}|} \times \begin{cases}\sin^2\delta_0, & E>E_{\text{阈}}, \\ \sin\delta_0\cos\delta_0, & E<E_{\text{阈}}.\end{cases} \qquad (147.10)$$

对于正的和负的 $\sin\delta_0\cos\delta_0$，上式分别具有图 50 中 (*a*) 或 (*b*) 的形状.

由此可知，反应阈的存在使得弹性散射截面对能量的依赖关系中出现一个特征奇点. 如果粒子具有自旋，公式当然会有定量方面的差别，但是这种效应的一般特性仍然不变①，如果阈值以下除了弹性散射外还有别的反应，那么在该反应的截面中也将出现相应的奇点. 这些截面都在 $E=E_{阈}$ 处具有一个奇点，并在 $E=E_{阈}$ 附近是 $\sqrt{|E-E_{阈}|}$ 的线性函数，这个函数在阈值上下具有不同的斜率.

在辐射出一个正电荷粒子的核反应中，我们碰到了反应产物(粒子 A' 和 B')间具有库仑斥力的情形. 在这种情形下，当 $v'\to 0$ (即 $E\to E_{阈}$)时，反应截面以及这个截面对能量的所有微商都指数式地趋于零，并在其它过程的截面中没有奇点.

最后，我们来考虑生成两个电荷相异的慢粒子的反应，因而粒子间具有库仑引力. 这种反应的截面通过细致平衡原理与两个相吸慢粒子反应的截面式(143.6)相联系. 因此当 $v'\to 0$ 时，该截面趋向常数极限值:

$$v'\to 0,\quad \sigma_r = 常数. \tag{147.11}$$

亦即通过阈值时反应截面突然具有某一有限值.

现在来阐明这种反应的弹性散射截面在阈值附近的奇点性质(А. И. Базь, 1959)、但它不可能像不带电粒子那样根据阈值以上的已知规律(147.11)用前面的简单办法直接地求得. 与后一种情况相比较，现在的情况由于下列事实而复杂化了: $A'+B'$ 系统在近阈区($E<E_{阈}$)具有束缚态，它们对应于库仑引力场中的分立能级，从能量角度看来，这些态可以在粒子 A 和 B 的碰撞中形成，但由于

① 自旋不等于零时，*s* 态中的 $A'+B'$ 系统可以具有不等于零的总角动量，因而 $A+B$ 系统可以具有不同的轨道态.

弹性散射的可能性，它们只能是准定态，然而，它们的存在必然会在阈值以下的弹性散射中引起与布赖特-维格纳共振相类似的共振效应.

为了解决上述问题，我们来研究描述碰撞过程的波函数的结构. 与两道的存在相一致，相互作用粒子系统的薛定谔方程具有在整个位形空间内为有限的两个独立解，令 ψ_1 和 ψ_2 代表这两个任意选定和任意归一化的解. 我们可以把这两个函数线性组合起来用以描述其中一道为输入道情形时的散射，令 a 和 b 分别代表粒子对为 A,B 和 A',B' 的两个道，并令 $\psi=\alpha_1\psi_1+\alpha_2\psi_2$ 对应于输入道 a 的情形，它描述粒子 A 和 B 的弹性散射以及反应 $A+B\to A'+B'$. 在反应阈附近，系数 α_1 和 α_2 显著地依赖于小动量 k_b，而任选的函数 ψ_1 和 ψ_2 在 $k_b=0$ 处没有奇点.

在远距离处，函数 ψ 必须表为两项之和，它们对应于 a 和 b 道中粒子对的运动. 这两项都等于粒子的"内部"函数及其相对运动波函数的乘积①，后一种函数在 a 道中呈 $R_a^- - S_{aa}R_a^+$ 形式，在 b 道中呈 $-S_{ab}R_b^+$ 形式，其中 R^+ 和 R^- 是相应道的出射和入射波，在远大于短程力的作用距离同时远小于 $1/k_b$ 的距离 r_0 处，这些函数(及其导数)应该和"反应带"内的波函数 ψ 算出的数值衔接起来. 衔接条件如下式所示

$$\alpha_1 a_1+\alpha_2 a_2=[R_a^- - S_{aa}R_a^+]_{r_0},\quad \alpha_1 b_1+\alpha_2 b_2=[-S_{ab}R_b^+]_{r_0}$$

$$\alpha_1 a_1'+\alpha_2 a_2'=[R_a^- - S_{aa}R_a^+]_{r_0}',\quad \alpha_1 b_1'+\alpha_2 b_2'=[-S_{ab}R_b^+]_{r_0}'$$

式中的 $a_1, a_1', b_1, b_1'\cdots$ 是从函数 ψ_1 和 ψ_2 算出的量. 按照上面的讨论，在近阈处它们可看作是一些和 k_b 无关的常数. 把以上两对方程相除，我们得到具有两个未知数(α_1/α_2 和 S_{aa})的两个线性方程.

① 规律(147.11)不但对总截面成立，而且对各种 l 的分波截面也成立，参考§143末尾. 下面讨论的奇点因而也为所有的分波截面所具有. 它的性质完全可从下面给出的对 $l=0$ 情形的处理中明显看出. 为简洁计，相应的分波振幅中的指标 0 将省略掉.

这两个方程的系数中只包含一个"临界地"依赖于 k_b 的量，即 b 道中出射波的对数导数．我们把这个量定义成

$$\lambda=\frac{1}{2\pi}\left[\frac{(rR_b^+)'}{rR_b^+}\right]_{r=r_0}.$$

我们没有必要求出这些方程的具体解答，只要注意到我们所需的量 S_{aa}(确定弹性散射振幅)是 λ 的分式线性函数就足够了．阈值以下的 λ 是实数，因为波函数 R_b^+ 是实函数，它是无穷远处具有实条件(按 $e^{-\kappa_b r}$ 衰减，其中 $\kappa_b=\sqrt{2m_b(E_{阈}-E)}/\hbar$)的实薛定谔方程之解．阈值以下一定有 $|S_{aa}|=1$，由此可见，这个分式线性函数 $S_{aa}(\lambda)$ 一定具有以下形式：

$$S_{aa}=\frac{1+\beta\lambda}{1-\beta^*\lambda}e^{2i\eta}, \tag{147.12}$$

式中 η 是一个实常数，β 是一个复常数．

现在来求作为动量 k_b 的函数的 λ 值．由于粒子 A 和 B 之间作用着库仑引力，rR_b^+ 为无穷远处渐近地正比于 $e^{ik_b r}$ 的库仑波函数．在库仑斥力场中，这个函数由 G_0+iF_0 给出，G_0 和 F_0 见(138.4)和(138.7)．把式中的 k 和 r 同时变号，就变成了引力场情形①．进行这种变换并算出对数导数(见§138)，我们有②

$$\lambda=\frac{i}{1-e^{-2\pi/k_b}}-\frac{1}{\pi}\left\{\ln k_b+\frac{1}{2}\left[\psi\left(\frac{i}{k_b}\right)-\psi\left(-\frac{i}{k_b}\right)\right]\right\}, \tag{147.13}$$

式中 k_b 已假定为实量，所以这个式子是属于阈值以上的区域的．当 $k_b\to 0$ 时，(147.13)中的第一项趋于 i，第二项趋于零(见§138附注4)，因此阈值以上有

$$\lambda=i,\quad (E>E_{阈}). \tag{147.14}$$

---

① 下面采用库仑单位．k 和 r 的变号在形式上相当于库仑制长度单位的变号．

② 为了简化以后的公式，我们在大括号表达式中略去了与 k_b 无关的实常数 $-\ln 2r_0-2C$；这相当于不太重要地重新定义(147.12)式中的复量 β 和实量 η．

把 k 改成 $i\kappa$ 后，就过渡到阈值以下的区域，当 $\kappa\to 0$ 时由(147.13)式得①

$$\lambda=-\cot(\pi/\kappa_b) \qquad (E<E_{阈}) \tag{147.15}$$

这些公式解决了所考虑的问题．弹性散射截面为

$$\sigma_e=\pi k_a^{-2}|S_{aa}-1|^2.$$

阈值以上有：

$$S_{aa}=\frac{1+i\beta}{1+i\beta^*}e^{2i\eta},\quad (E>E_{阈}). \tag{147.16}$$

和反应截面一样，散射截面在这个区域内是常数．条件 $|S_{aa}|<1$ 意味着 $\mathrm{Im}\beta>0$.

阈值以下有

$$S_{aa}=e^{2i\eta}\frac{\beta-\tan(\pi/\kappa_b)}{\beta^*-\tan(\pi/\kappa_b)}. \tag{147.17}$$

这个表式具有无穷多个共振，其密度向着 $E=E_{阈}$ 点增长，这些共振能量等于下式的根：

$$S_{aa}=-1,\text{即 } \mathrm{Re}\,e^{i\eta}[\beta-\tan(\pi/\kappa_b)]=0;$$

由于短程力的存在，这些能级相对于纯库仑能级(它们是 $\tan(\pi/\kappa_b)=0$ 的根)而言略有移动．当能量 E 趋近于阈值时，弹性散射截面在零和 $4\pi/k_a^2$ 之间振荡，如图 51 所示．出现共振结构的整个阈下区的宽度，由第一库仑能级的能值所确定②.

---

① (147.13)中的第一项给出 $-\frac{1}{2}\cot(\pi/\kappa_b)+\frac{1}{2}i$，(147.13)的大括号内的部分趋于 $\frac{1}{2}\pi\cot(\pi/\kappa_b)+\frac{1}{2}i\pi$，其中应用了公式 $\psi(x)-\psi(-x)=-\pi\cot\pi x-1/x$.（它可从熟知公式 $\Gamma(x)\Gamma(-x)=-\pi/x\sin\pi x$ 的对数导数求出）和 $x\to\infty$ 时的极限表式

$$\psi(x)\approx\ln x-1/2x.$$

② 近阈反应的另一个有趣情形是原子被一个电子所电离，该电子的能量只是略大于该原子的第一个电离能．这些条件下的碰撞过程可以看作是准经典的，但由于末态中存在着三个带电粒子而使问题极大地复杂化了．这个难题的普遍解由 G. H. Wannier(Physical Review 90, 817, 1953)给出．我们发现，一个中性原子的电离几率正比于 $(E-I)^\alpha$，其中 $\alpha=\frac{1}{4}\sqrt{91/3}-1=1.13$，$E-I$ 是电子的超过电离阈值的能量.

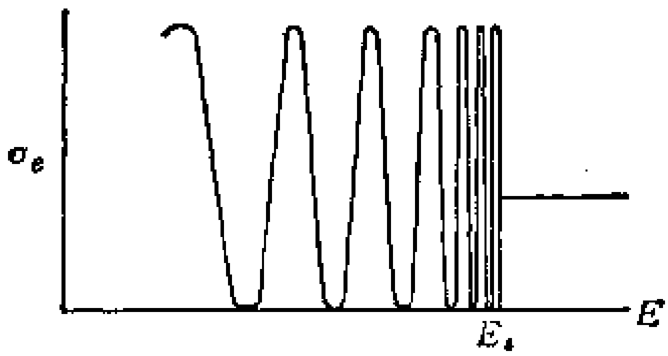


图 51

§148 快电子和原子的非弹性碰撞

快电子和原子间的非弹性碰撞，可用§139中对弹性碰撞的同样方式，用玻恩近似加以研究①. 玻恩近似的适用条件仍和以前一样，入射电子的速度必须远大于原子中电子的速度，碰撞中的能量损失可以是任意值，如果电子失去了它的相当大一部分能量，原子被电离，这些能量被转移到其中的一个电子身上. 可是，我们总可以把碰撞后具有较大速度的那个电子看作散射电子，这样，如果入射电子速度很大，则散射电子的速度也很大.

正如早已指出的，在一个电子和一个原子的碰撞中，质心静止的坐标系可以认为与原子静止的坐标系一致，而后一坐标系正是下面实际上要采用的.

非弹性碰撞伴有原子的内态变化. 该原子可能从基态跳到某一个分立谱或连续谱的激发态，后一种情形意味着原子的电离. 推导一般公式时，我们可以把这两种情形合在一起考虑.

我们先从连续谱状态之间跃迁几率的一般公式出发(和§126中一样)，把它应用到具有入射电子和原子的系统. 令 $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$ 为入射电子在碰撞前后的动量，E_0, E_n 为原子的相应能量，至于跃迁几率，(126.9)式换成

① §148—§150中大部分结果是由 H. A. Bethe(1930)得到的.

$$dw_n=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle n,\mathbf{p}'|U|0,\mathbf{p}\rangle|^2\delta\left(\frac{p'^2-p^2}{2m}+E_n-E_0\right)\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3},$$

(148.1)

式中的矩阵元是入射电子和原子间以下相互作用能的矩阵元：

$$U=\frac{Ze^2}{r}-\sum_{a=1}^{Z}\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_a|},$$

式中 $\mathbf{r}$ 是入射电子的径矢，$\mathbf{r}_a$ 是原子中电子的径矢，原点位于原子核处，m 是电子质量.

电子波函数 $\psi_{\mathbf{p}},\psi_{\mathbf{p}'}$ 由以前的(126.10)(126.11)式确定，此时 dw 就是碰撞截面 $d\sigma$. 我们把初态和末态原子波函数记作 ψ_0 和 ψ_n. 如果原子的末态属于分立谱，则 ψ_n(和 ψ_0 一样）按通常方式归一化.反之，如果原子进入连续谱的一个态，波函数应按确定该态的参量 ν 的 δ 函数归一化(例如，这些参量可以是原子的能量，以及电离时离开原子的那个电子的动量的各分量)，由此求出的截面给出了原子碰撞到参量值介于 ν 和 $\nu+d\nu$ 区间内的连续谱态时的几率.

(148.1)对绝对值 p' 积分后得

$$d\sigma_n=\frac{mp'}{4\pi^2\hbar^4}|\langle n\mathbf{p}'|U|0\mathbf{p}\rangle|^2do',$$

式中的 p' 由能量守恒律确定：

$$\frac{1}{2m}(p^2-p'^2)=E_n-E_0. \tag{148.2}$$

把(126.10)、(126.11)式的电子波函数代入矩阵元中，得

$$d\sigma_n=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\frac{p'}{p}\left|\iint Ue^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\psi_n^*\psi_0d\tau dV\right|^2do, \qquad (148.3)①$$

① 这个公式是微扰论的一般结果，不但适用于电子和原子的碰撞，也适用于两个粒子的任何非弹性碰撞，确定了质心为静止的坐标系中的散射截面(m 是这两个粒子的折合质量).

式中 $d\tau=dV_1dV_2\cdots dV_Z$ 是原子中 Z 个电子的位形空间的体积元，我们略去了 do 上的撇号．当 $n=0$ 和 $p=p'$ 时，(148.3)变成弹性散射截面公式．

由于函数 ψ_n 与 ψ_0 正交，U 中的原子核作用项 Ze^2/r 对 τ 积分后等于零，因此对非弹性碰撞有

$$d\sigma_n=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\ \frac{p'}{p}\sum_a\left|\iint\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_a|}e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\psi_n^*\psi_0d\tau dV\ \right|^2do.$$

(148.4)

对 V 的积分可按 §139 进行．而积分

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a)=\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV/|\mathbf{r}-\mathbf{r}_a|$$

在形式上等同于密度分布为 $\rho=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_a)$ 的空间电荷在 $\mathbf{r}$ 点处的势的傅里叶分量，因此(139.1)式给出

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a)=\frac{4\pi}{q^2}e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\quad. \tag{148.5}$$

将此式代入(148.4)，最后得到以下非弹性碰撞截面的一般表式:

$$d\sigma_n=\left(\frac{e^2m}{\hbar^2}\right)^2\frac{4k'}{kq^4}\left|\langle n|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}|0\rangle\right|^2do, \tag{148.6}$$

式中的矩阵元是对原子波函数而言的，我们引进了波矢量 $\mathbf{k}'=\mathbf{p}'/\hbar$，$\mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$ 代替了动量．这个公式给出了电子被散射到立体角元 do内而原子跃迁到第 n 个激发态时的碰撞几率．矢量 $-\hbar\mathbf{q}$ 是电子在碰撞中给予原子的动量．

为计算方便计，最好把截面中的立体角元改成矢量 $\mathbf{q}$ 的绝对值的元 dq．矢量 $\mathbf{q}$ 是由 $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ 定义的，其绝对值为

$$q^2=k^2+k'^2-2kk'\cos\vartheta. \tag{148.7}$$

因此，给定了 k,k'，亦即给定了电子的能量损失后，有

$$qdq=kk'\sin\vartheta d\vartheta=\frac{kk'}{2\pi}do, \tag{148.8}$$

从而(148.6)式可写成

$$d\sigma_n = 8\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2\frac{dq}{q^3}\left|\langle n|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}|0\rangle\right|^2. \tag{148.9}$$

矢量 $\mathbf{q}$ 在以下的计算中起着重要的作用. 让我们较详细地考察一下它和散射角 ϑ 以及碰撞中的能量转移 E_n-E_0 的关系，下面将看到，最重要的碰撞是散射角很小($\vartheta\ll1$)、能量转移远小于入射电子能量 $E=\frac{1}{2}mv^2$ 的碰撞：$E_n-E_0\ll E$. 这种情形下 $k-k'$ 的值也很小($k-k'\ll k$)，而且

$$E_n-E_0=\hbar^2(k^2-k'^2)/2m\approx\hbar^2k(k-k')/m=\hbar v(k-k').$$

由于 ϑ 很小，从(148.7)式得

$$q^2\approx(k-k')^2+(k\vartheta)^2,$$

最后有

$$q=\sqrt{[(E_n-E_0)/\hbar v]^2+(k\vartheta)^2}. \tag{148.10}$$

q 的极小值为

$$q_{\min}=(E_n-E_0)/\hbar v. \tag{148.11}$$

在小角度范围内，我们还可以进一步划分成不同的区域，这取决于小量 ϑ 和 v_0/v 之间的关系，此处 v_0 具有原子中电子速度的数量级. 如果我们考虑的能量转移具有原子中电子能量 ϵ_0 的数量级($E_n-E_0\sim\epsilon_0\sim mv_0^2$)，则当 $(v_0/v)^2\ll\vartheta\ll1$ 时有

$$q=k\vartheta=(mv/\hbar)\vartheta; \tag{148.12}$$

(148.10)式根号中的第一项与第二项相比可以略去. 在这个角度范围内，q 因而和能量转移无关. 当 $\vartheta\ll1$ 时，q 既可以大于也可以小于 $1/a_0$(a_0 具有原子线度的数量级). 在对能量转移作出同样的假定下，我们有

$$\vartheta\sim v_0/v \text{ 时}, qa_0\sim1. \tag{148.13}$$

现在把一般公式(148.9)应用于小的 q($qa_0\ll1$, 即 $\vartheta\ll v_0/v$).

这种情形下可把指数因子展成 $\mathbf{q}$ 的幂级数：

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\approx 1-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a=1-iqx_a,$$

我们选择了 x 轴沿矢量 $\mathbf{q}$ 的坐标系．上式代入(148.9)时，由于波函数 ψ_0 和 ψ_n 的正交性，含 1 之项等于零，我们就得

$$d\sigma_n=8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2\frac{dq}{q}|\langle n|d_x|0\rangle|^2=\left(\frac{2e}{\hbar v}\right)^2|\langle n|d_x|0\rangle|^2\frac{do}{\vartheta^2}, \tag{148.14}$$

式中 $d_x=e\sum\limits_a x_a$ 是原子的偶极矩分量，我们看到，截面(对小的 q)是由与原子的状态变化相对应的那个偶极矩跃迁矩阵元的模量平方给出的．①

但有可能出现这样的情况，由于选择定则，对所考虑的跃迁讲来偶极矩矩阵元都等于零(**禁戒跃迁**)，这时 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}$ 还需展至下一项，我们得

$$d\sigma_n=2\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2\left|\langle n\left|\left(\sum_a x_a^2\right)\right|0\rangle\right|^2 q dq. \tag{148.15}$$

现在来考虑 q 很大($qa_0\gg 1$) 的相反极端情形．如果 q 很大，这意味着原子接受的动量远大于原子中电子原有的内禀动量．从物理上考虑这是很明显的：在这种情形下，我们可以把原子中电子看作是自由的，而和原子的碰撞可以看作是入射电子与原子中原为静止的电子的弹性碰撞．这一点也可从普遍公式 (148.9) 看出来，当 q 很大时，矩阵元中的被积式含有急剧振荡因子 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}$，如果 ψ_n 中不含类似的因子，这个积分差不多等于零．这样的 ψ_n 函数对应于一个电离原子，辐射出一个动量为 $-\hbar\mathbf{q}=\mathbf{p}-\mathbf{p}'$ 的电子，这

---

① 物理上通常感兴趣的截面 $d\sigma_n$，是对末态原子角动量的所有空间取向求和并对初态角动量的所有空间取向求平均以后的截面．经过这样的求和及求平均以后，

$$|\langle n|d_x|0\rangle|^2$$

和 x 轴的方向无关．

个动量相当于两个自由电子碰撞时由动量守恒律所给出的动量.

具有大动量转移的碰撞中，入射电子和原子电子有可能获得差不多大小的末速度. 与相碰粒子的全同性有关的交换作用开始变得重要起来,尽管普遍公式(148.9)中并没有计及这一点. 有交换的快电子散射截面由(137.9)式给出,这个公式采用的是碰撞前一个电子为静止的坐标系. 对快电子讲来,(137.9)式最后一项中的余弦函数可以取作1. 乘以原子中的电子数Z以后，即得一个电子和一个原子碰撞的以下截面式:

$$d\sigma=4Z\left(\frac{e^2}{mv^2}\right)^2\left[\frac{1}{\sin^4\vartheta}+\frac{1}{\cos^4\vartheta}-\frac{1}{\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta}\right]\cos\vartheta do, \tag{148.16}$$

为方便计，此式中的散射角最好用碰撞后电子具有的能量来表达. 我们知道,能量为$E=\frac{1}{2}mv^2$的粒子和同质量的静止粒子相碰后,所得的粒子能量分别为

$$\epsilon=E\sin^2\vartheta,\quad E-\epsilon=E\cos^2\vartheta.$$

为了求出有关$d\epsilon$区间的截面,我们按关系式

$$\sin\vartheta do=2\pi\sin\vartheta\cos\vartheta d\vartheta=(\pi/E)d\epsilon,$$

把do化成$d\epsilon$. 代入(148.16)即得最后表式

$$d\sigma_\epsilon=\pi Ze^4\left[\frac{1}{\epsilon^2}+\frac{1}{(E-\epsilon)^2}-\frac{1}{\epsilon(E-\epsilon)}\right]\frac{d\epsilon}{E}. \tag{148.17}$$

如果能量ϵ和$E-\epsilon$中有一个远小于另一个，上式三项中只有一项(第一或第二项)是重要的. 这是可以预料的，因为当两个电子的能量相差很大时，交换作用不再重要，它应回到熟知的卢瑟福公式①.

① 对于正电子和原子的碰撞不存在交换效应,卢瑟福公式

$$d\sigma_\epsilon=\frac{\pi Ze^4}{E}\frac{d\epsilon}{\epsilon^2}$$

对所有的$q\gg1/a_0$成立.

微分截面对所有角度积分(或对 q 积分)后给出把原子激发到给定态的总截面 σ_n. σ_n 与入射电子速度的关系,是和偶极矩的相应跃迁矩阵元是否存在具有密切的关系. 我们先假定这个矩阵元不等于零. 于是当 q 小时, $d\sigma_n$ 由(148.14)式给出, 而且我们看到, 当 q 减小时对 q 的积分是对数发散的. 另一方面, 在大 q 的区域内,当 q 增大时截面(对一给定的能量转移 E_n-E_0) 指数式地减小,这是因为(148.9) 矩阵元的被积函数中存在着一个(早已指出的)剧烈振荡因子. 由此可见,对 q 积分时 q 值小的区域起着主要作用, 我们可把积分范围限制在从(148.11)式的极小值开始到数量级为 $1/a_0$ 的某个值为止.

结果得

$$\sigma_n=8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2\ |\langle n|d_x|0\rangle|^2\ln\left(\beta_n\frac{v\hbar}{e^2}\right), \tag{148.18}$$

其中 β_n 是一个无量纲常数,我们不可能算出它的一般形式①.

另一方面,如果偶极矩矩阵元对于所考虑的跃迁讲来等于零,那么对 q 的积分无论对小的 q(可从(148.15)式看出)以及对大的 q 都是很快地收敛的. 积分的最重要区域为 $q\sim1/a_0$. 这时不可能得到普遍的定量公式, 我们只能推出这样的结论: σ_n 将和速度的平方成反比:

$$\sigma_n=常数/v^2. \tag{148.19}$$

这可从普遍公式(148.9)直接看到,按该式当 $q\sim1/a_0$ 时 $d\sigma_n$ 将和 $1/v^2$ 成正比.

我们来求散射到某一给定立体角元而不管原子进入哪个态的非弹性散射截面 $d\sigma_r$, 为此,需要把(148.9) 式对所有 $n\neq0$ 的态求

① 我们假定了 E_n-E_0 具有原子中电子能量 ϵ_0 的数量级. 对于更大的能量转移 $(E_n-E_0\sim E\gg\epsilon_0)$, (148.14)和(148.18)仍不能适用, 因为此时的偶极矩矩阵元变得很小, 不能只取 q 的幂级数展式的第一项.

和，也就是对基态以外的所有原子态（包括分立谱和连续谱）求和．我们不去考虑大角度区间和小角度区间，而假定 $1\gg\vartheta\gg(v_0/v)^2$，于是按(148.12)，$q$ 和能量转移值无关①．

后一种情况使我们很易算出非弹性碰撞的总截面，亦即求和式

$$d\sigma_r=\sum_{n\neq 0}d\sigma_n=8\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2\sum_{n\neq 0}|\langle n|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\ |0\rangle|^2\frac{dq}{q^3}$$

$$=\left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2\sum_{n\neq 0}|\langle n|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\ |0\rangle|^2\frac{do}{\vartheta^4}. \qquad (148.20)$$

为此我们注意到，根据矩阵乘法规则，对任意一个量 f 有

$$\sum_n|f_{0n}|^2=\sum_n f_{0n}f^*_{0n}=\sum_n f_{0n}(f^+)_{n0}=(ff^+)_{00}$$

上式是对所有的 n 求和，包括 $n=0$．因而

$$\sum_{n\neq 0}|f_{0n}|^2=\sum_n|f_{0n}|^2-|f_{00}|^2=(ff^+)_{00}-|f_{00}|^2. \qquad (148.21)$$

把此式应用于 $f=\Sigma\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}$，我们有

$$d\sigma_r=\left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2\left\{\left\langle\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\ \right|^2\right\rangle-\left|\left\langle\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\right\rangle\right|^2\right\}\frac{do}{\vartheta^4},$$

$$(148.22)$$

式中〈…〉代表对原子基态求平均（取 00 对角矩阵元）．根据定义，平均值 $\langle\Sigma\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\rangle$ 就是基态原子的原子形状因子 $F(q)$．大括号内的第一项可写成

---

①(148.9)式的求和也对 $E_n-E_0\gg\epsilon_0$ 的态进行，此时(148.12)式不再成立．但对具有大能量转移的跃迁讲来，有效截面比较小，这些项在求和式中并不重要．所加的条件 $\vartheta\ll1$ 使我们可以不必考虑交换效应．

$$\left|\sum_{a=1}^{Z} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\right|^2 = Z + \sum_{a\neq b} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_a-\mathbf{r}_b)},$$

从而得一般公式

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{Z - F^2(q) + \left\langle \sum_{a\neq b} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_a-\mathbf{r}_b)} \right\rangle\right\}\frac{do}{\vartheta^4}. \qquad (148.23)$$

当 q 很小可按 q 的幂展开($v_0/v \ll qa_0 \ll 1$, 相当于角度 $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll v_0/v$)时, 此式可大为化简. 为方便计, 我们不去展开(148.23)式, 而把(148.14)式的 $d\sigma_n$ 重新对 n 求和. 利用 $f=d_x$ 的(148.21)式并记得 $\langle d_x\rangle=0$, 求和后得

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e}{\hbar v}\right)^2 \langle d_x^2\rangle \frac{do}{\vartheta^2}. \qquad (148.24)$$

把上式和小角度弹性散射截面式(139.5) 比较一下是有意义的, 后者和 ϑ 无关, 散射到 do 立体角元内的非弹性截面则随 ϑ 的减小而按 $1/\vartheta^2$ 的规律增长.

对于 $1 \gg \vartheta \gg v_0/v$(因而 $qa_0 \gg 1$)范围内的 ϑ 角, (148.23)大括号内的第二和第三项都很小, 我们简单地有

$$d\sigma_r = Z\left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \frac{do}{\vartheta^4}, \qquad (148.25)$$

也就是对 Z 个原子电子的卢瑟福散射(没有交换作用), 我们记得, 对于弹性散射有(139.6)式, 它不是和 Z 而是和 Z^2 成正比.

最后, 对角度积分后, 我们得到对所有的角度以及对原子的任意激发而言的非弹性散射总截面 σ_r. 和计算(148.18)式的 σ_n 完全一样, 可得

$$\sigma_r = 8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \langle d_x^2\rangle \ln\left(\beta\frac{v\hbar}{e^2}\right). \qquad (148.26)$$

例　题①

1. 求快电子被氢原子(处于基态)非弹性散射的角分布($1\gg\vartheta\gg v^{-2}$).

解　对氢原子而言,(148.23)大括号内的第三项等于零,而原子形状因子 $F(q)$ 已在§139 例题中算出. 把它代入得

$$d\sigma_r=\frac{4}{v^4\vartheta^4}\left[1-\frac{1}{\left(1+\frac{v^2\vartheta^2}{4}\right)^4}\right]do.$$

2. 基态氢原子受电子碰撞而激发到第 n 个分立谱能级(n是主量子数),求微分截面.

解　最好用抛物坐标计算矩阵元. 取 z 轴沿矢量 $\boldsymbol{q}$ 的方向,此时有 $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}=e^{iqz}=e^{iq(\xi-\eta)/2}$. 基态波函数是 $\psi_{000}=\pi^{-1/2}e^{-(\xi+\eta)/2}$ 形式. 仅当跃迁到 $m=0$ 的态时矩阵元才不等于零. 这种态的波函数为

$$\psi_{n_1n_20}=\frac{1}{\sqrt{\pi n^2}}e^{-\frac{\xi+\eta}{2n}}F\left(-n_1,1,\frac{\xi}{n}\right)F\left(-n_2,1,\frac{\eta}{n}\right)$$

($n=n_1+n_2+1$). 所求的矩阵元由以下积分式给出:

$$\langle n_1n_20|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|000\rangle=\iint\limits_0^\infty e^{i\frac{q}{2}(\xi-\eta)}\psi_{000}\psi_{n_1n_20}\frac{(\xi+\eta)}{4}2\pi d\xi d\eta,$$

这个积分可用数学附录§f 中所引的公式加以计算. 结果得:

$$|\langle n_1n_20|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|000\rangle|^2=2^8n^6q^2\frac{[(n-1)^2+(qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2+(qn)^2]^{n+3}}[(n_1-n_2)^2+(qn)^2].$$

$n_1+n_2=n-1$ 值相同的态都有相同的能量. 在 n 为给定的情形下,对所有可能的 n_1-n_2 值求和,并把结果代入(148.9),即得所求的截面:

$$d\sigma_n=\frac{2^{11}\pi}{v^2}n^7\left[\frac{n^2-1}{3}+(qn)^2\right]\frac{[(n-1)^2-(qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2+(qn)^2]^{n+3}}\frac{dq}{q}.$$

3. 试求氢原子第一激发态被激发的总截面.

解　公式

① 所有题都采用原子单位.

$$d\sigma_2=\frac{2^8\pi}{v^2}\frac{dq}{q\left(q^2+\frac{9}{4}\right)^5}$$

尚需对从 $q_{min}=(E_2-E_1)/v=3/8v$ 到 $q_{max}=2v$ 的所有 q 值积分，只保留 v 的最高次项．经过初等积分后结果得①

$$\sigma_2=\frac{2^{18}\pi}{3^{10}v^2}\left(\ln 4v-\frac{25}{24}\right)=\frac{4\pi}{v^2}0.555\ln\frac{v^2}{0.50}.$$

4. 求氢原子（处于基态）电离而次级电子发射到给定方向的有效截面，次级电子的能量远小于初级电子的能量，故交换作用可以略去 (H. S. W. Massey, C. B. O. Mohr, 1933)．

解 初态的原子波函数为 $\psi_0=\pi^{-1/2}e^{-r}$．末态的原子已电离，从中发射出的电子具有波矢量 $\boldsymbol{\kappa}$(和能量 $\epsilon=\frac{1}{2}\kappa^2$)．这个态由(136.9)的函数 $\psi_{\kappa}^{(-)}$ 描写，其中的出射部分（在无穷远处）只有沿 $\boldsymbol{\kappa}$ 方向传播的一个平面波，$\psi_{\kappa}^{(-)}$ 函数已按 $\boldsymbol{\kappa}/2\pi$ 空间的 δ 函数归一化，因此由它算出的截面是对 $d^3\kappa/(2\pi)^3$ 亦即 $\kappa^2d\kappa do_{\kappa}/(2\pi)^3$ 而言的，do_{κ} 是沿次级电子方向的立体角元．于是有

$$d\sigma=\frac{4k'}{(2\pi)^3kq^4}\kappa^2|\langle\boldsymbol{\kappa}|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|0\rangle|^2 do\, do_{\kappa}d\kappa$$

(do 是对散射电子而言的立体角元)，其中的

$$\langle\boldsymbol{\kappa}|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|0\rangle=\int\psi_{\kappa}^{(-)*}e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\psi_0dV=\frac{e^{-\pi/2\kappa}\ \Gamma\left(1-\frac{i}{\kappa}\right)}{\pi^{1/2}}I,$$

$$I=\left\{-\frac{\partial}{\partial\lambda}\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}-\lambda r}F\left(\frac{i}{\kappa},\ 1V,\ i(\kappa r+\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r})\right)\frac{dV}{r}\right\}_{\lambda=1}.$$

---

① 对任意的 v 也能算出截面．用数值计算法还可以算出被氢原子非弹性散射的总截面：

$$\sigma_r=4\pi\ln\frac{v^2}{0.160},$$

式中包括了以下两项贡献，即来自原子分立谱状态被激发的碰撞以及原子被电离的碰撞：

$$\sigma_{激发}=\frac{4\pi}{v^2}\times0.715\ln\left(\frac{v^2}{0.160}\right),$$

$$\sigma_{电离}=\frac{4\pi}{v^2}\times0.285\ln\left(\frac{v^2}{0.012}\right).$$

积分时采用抛物坐标，z 轴沿 $\boldsymbol{\kappa}$ 方向，φ 角从 $(\mathbf{q}, \boldsymbol{\kappa})$ 平面算起:

$$I=\left\{-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\lambda}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\exp\left[-\frac{i}{2}q(\xi-\eta)\cos\gamma+iq\sqrt{\xi\eta}\sin\gamma\cos\varphi\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{\lambda}{2}(\xi+\eta)-\frac{i}{2}\kappa(\xi-\eta)\right]F\left(-\frac{i}{\kappa},1,-i\kappa\xi\right)d\varphi d\xi d\eta\right\}_{\lambda=1},$$

式中 γ 是 $\boldsymbol{\kappa}$ 和 $\mathbf{q}$ 的夹角．作替代 $\sqrt{\eta}\cos\varphi=u$，$\sqrt{\eta}\sin\varphi=v$ 后，很易对 φ 和 η 积分，积出后得

$$\frac{I}{2\pi}=\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda}\int_0^\infty\exp\left\{\frac{-q^2\sin^2\gamma+\lambda^2+(\kappa+q\cos\gamma)^2}{2[i(\kappa+q\cos\gamma)-\lambda]}\xi\right\}\right.$$
$$\left.\times\frac{F\left(-\frac{i}{\kappa},1,-i\kappa\xi\right)d\xi}{[i(\kappa+q\cos\gamma)-\lambda]}\right\}_{\lambda=1},$$

此处的积分可从 $\gamma=1, n=0$ 的 $(f \cdot 3)$ 式求出．进一步的计算虽然冗长但是是初等的，结果得到以下的截面表式:

$$d\sigma=\frac{2^8k'\kappa[q^2+2q\kappa\cos\gamma+(\kappa^2-1)\cos^2\gamma]}{\pi kq^2[q^2+2q\kappa\cos\gamma+1+\kappa^2]^4[(q+\kappa)^2+1][(q-\kappa)^2+1](1-e^{-2\pi/\kappa})}$$
$$\times\exp\left(-\frac{2}{\kappa}\arctan\frac{2\kappa}{q^2-\kappa^2+1}\right)dodo_\kappa d\kappa.$$

对次级电子的所有发射角求积分时可用初等方法进行，结果得到辐射电子能量给定为 $\frac{1}{2}\kappa^2$ 情形下散射的角分布:

$$d\sigma=\frac{2^{10}k'\kappa}{kq^2}\frac{\left[q^2+\frac{1}{3}(1+\kappa^2)\right]\exp\left(-\frac{2}{\kappa}\arctan\frac{2\kappa}{q^2-\kappa^2+1}\right)}{[(q+\kappa)^2+1]^3[(q-\kappa)^2+1]^3(1-e^{-2\pi/\kappa})}dod\kappa.$$

$q\gg1$ 时上式在 $\kappa\approx q$ 处具有很陡的极大值；在这个极大值附近有

$$d\sigma=\frac{2^5}{3\pi\kappa^4}\frac{d\kappa do}{[1+(q-\kappa)^2]^3}.$$

对 $do=2\pi qdq/k^2\cong(2\pi\kappa/k^2)d(q-\kappa)$ 积分后，得到表式 $8\pi d\kappa/k^2\kappa^3$，正如我们所预期的那样，它和(148.17)式中的第一项一致。

§149 有效滞阻

碰撞论的应用中，计算碰撞粒子的平均能量损失极为重要．我们最好用以下的量标志这种能量损失:

$$d\kappa=\sum_n(E_n-E_0)d\sigma_n, \tag{149.1}$$

我们将把这个量称为(微分)**有效滞阻**(эффективный торможение),式中的求和当然既包括分立谱也包括连续谱,$d\kappa$ 是对散射到某一给定立体角元内的情形而言的①.

快电子有效滞阻的一般公式为:

$$d\kappa=8\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2\sum_n(E_n-E_0)\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\right|0\right\rangle\right|^2\frac{dq}{q^3}, \tag{149.2}$$

其中的 $d\sigma_n$ 取自(148.9)式. 正如推导(148.23)式那样,我们排除了对极小角度区域的考虑,并假定 $1\gg\vartheta\gg(v_0/v)^2$. 于是 $\mathbf{q}$ 和能量转移值无关,我们就可以算出对 n 求和的一般形式.

这个算法要用到下面导出的**求和定理**. 作为坐标函数的某个量 f,它的矩阵元及其对时间导数 $\dot{f}$ 的矩阵元由下式联系:

$$(\dot{f})_{0n}=-\frac{i}{\hbar}(E_n-E_0)f_{0n}, \tag{149.3}$$

所以有

$$\begin{aligned}\sum_n(E_n-E_0)|f_{0n}|^2&=\sum_n(E_n-E_0)f_{0n}(f_{0n})^*\\&=\sum_n(E_n-E_0)f_{0n}(f^+)_{n0}\\&=i\hbar\sum_n(\dot{f})_{0n}(f^+)_{n0}=i\hbar(\dot{f}f^+)_{00},\end{aligned}$$

原子的定态波函数可以选成实函数. 此时坐标函数 f 的矩阵元就具有关系式 $f_{0n}=f_{n0}$,而对(149.3)式的矩阵元讲来就有相应的关系式 $(\dot{f})_{0n}=-(\dot{f})_{n0}$. 因此以上的求和式还可写成以下形式:

---

① 如果一个电子通过气体,它在各个原子上的散射是彼此独立地进行的,那末 $Nd\kappa$(N是单位体积内的气体原子数)就是电子在偏转到给定的立体角元的碰撞中单位路程内所损失的能量.

$$\sum_n (E_n-E_0)|f_{0n}|^2=-i\hbar\sum_n (f^+)_{0n}(\dot{f})_{n0}=-i\hbar(f^+\dot{f})_{00}.$$

以上两式相加后除以 2，即得求和定理：

$$\sum_n (E_n-E_0)\,|f_{0n}|^2=\frac{i\hbar}{2}(\dot{f}f^+-f^+\dot{f})_{00}. \tag{149.4}$$

我们把它应用于

$$f=\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a},$$

根据(19.2)式，f 的时间微商可用以下的算符表出

$$\hat{\dot{f}}=-\frac{\hbar}{2m}\sum_a\left[e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}(\mathbf{q}\cdot\nabla_a)+(\mathbf{q}\cdot\nabla_a)e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}\right].$$

$\hat{\dot{f}}$ 和 $\hat{f}^+$ 的对易结果很易直接算得：

$$\hat{\dot{f}}\hat{f}^+-\hat{f}^+\hat{\dot{f}}=-\frac{i\hbar}{m}q^2Z.$$

代入(149.4)，即得下式

$$\sum_n\frac{2m}{\hbar^2q^2}(E_n-E_0)\left|\langle n|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}|0\rangle\right|^2=Z, \tag{149.5}$$

它已实现了我们所要求的求和计算。①

因此得到关于微分有效滞阻的公式

$$d\kappa=4\pi\frac{Ze^4}{mv^2}\frac{dq}{q}=\frac{2Ze^4}{mv^2}\frac{do}{\theta^2}. \tag{149.6}$$

它的适用范围由以下不等式给出：

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^2\ll\theta\ll1,\quad 即\frac{v_0}{v}\ll a_0q\ll\frac{v}{v_0}.$$

其次，当动量转移不超过某一值 q_1 而 $v_0/v\ll a_0q_1\ll v/v_0$ 时，我们来求所有碰撞的总有效滞阻

$$\kappa(q_1)=\sum_n\int_{q_{\min}}^{q_1}(E_n-E_0)d\sigma_n, \tag{149.7}$$

---

① 推导这个公式时，我们从来没有利用过指标“0”代表原子基态的事实。因此这个公式对任意的初态都是成立的。

$q_{\min}$由(148.11)式给出．式中的积分号不能搬到$\sum\limits_n$的前面，因为$q_{\min}$依赖于n.

我们把积分区间划分成两段，从$q_{\min}$到q_0的一段和q_0到q_1的一段，其中的q_0是q的某个值，满足$v_0/v \ll q_0 a_0 \ll 1$．于是在$q_{\min}$到q_0的整个积分区间内，我们可用(148.14)式的$d\sigma_n$:

$$\kappa(q_0)=8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2\sum_n|\langle n|d_x|0\rangle|^2(E_n-E_0)\int_{q_{\min}}^{q_0}\frac{dq}{q},$$

从而

$$\kappa(q_0)=8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2\sum_n|\langle n|d_x|0\rangle^2(E_n-E_0)\ln\frac{q_0\hbar v}{E_n-E_0}. \qquad (149.8)$$

在q_0到q_1的区间内，可先对n求和，给出(149.6)式的$d\kappa$，然后对q积分，得出

$$\kappa(q_1)-\kappa(q_0)=4\pi\frac{Ze^4}{mv^2}\ln\frac{q_1}{q_0}. \qquad (149.9)$$

为了变换以上的表式，我们利用(149.4)得出的求和定理，在该式中令

$$\hat{f}=d_x/e=\sum_a x_a,\ \hat{\dot{f}}=\frac{1}{m}\sum_a\hat{p}_{xa}.$$

把$\hat{f}^+$和$\hat{\dot{f}}$对易(现在的$\hat{f}^+$等于$\hat{f}$)得出$\hat{\dot{f}}\hat{f}^+-\hat{f}^+\hat{\dot{f}}=-i\hbar Z/m$，因而①

$$\sum_n N_{0n}\equiv\sum_n\frac{2m}{e^2\hbar^2}(E_n-E_0)|\langle n|d_x|0\rangle|^2=Z. \quad (149.10)$$

量N_{0n}称为各个相应跃迁的**振子强度**.

我们引进原子的某个平均能量I，它由下式定义

$$\ln I=\sum_n N_{0n}\ln(E_n-E_0)/\sum_n N_{0n}$$

① (149.5)式的附注对本式也适用.

$$=(1/Z)\sum_n N_{0n}\ln(E_n-E_0). \qquad (149.11)$$

然后应用(149.10)，可把(149.8)改写成 $\kappa(q_0)=(4\pi Ze^4/mv^2)\times\ln(q_0\hbar v/I)$. 此式和(149.9)相加，最后得

$$\kappa(q_1)=\frac{4\pi Ze^4}{mv^2}\ln\left(\frac{q_1\hbar v}{I}\right). \qquad (149.12)$$

此式中只出现一个标志所给原子的常数①.

通过 $q_1=mv\vartheta_1/\hbar$ 用散射角 ϑ_1 表达 q_1，即得所有散射到 $\vartheta\leqslant\vartheta_1$ 区间内的有效滞阻：

$$\kappa(\vartheta_1)=4\pi\frac{Ze^4}{mv^2}\ln(mv^2\vartheta_1/I), \qquad (149.13)$$

如果 $q_1a_0\gg1$(即$\vartheta_1\gg v_0/v$)，我们可把 κ 表成入射电子所能给予原子的最大能量转移值的函数. 我们在上节中曾经指出，$qa_0\gg1$ 时原子被电离，差不多所有的动量$\hbar\mathbf{q}$和能量都交给了一个原子电子，由于 $\hbar\mathbf{q}$ 和 ϵ 是一个电子的动量和能量，即有关系 $\epsilon=\hbar^2q^2/2m$. 把 $q_1^2=2m\epsilon_1/\hbar^2$ 代入(149.12)，我们得碰撞中能量转移 $\epsilon\leqslant\epsilon_1$ 的有效滞阻：

$$\kappa(\epsilon_1)=(2\pi Ze^4/mv^2)\ln(2m\epsilon_1v^2/I^2). \qquad (149.14)$$

最后，我们作如下的说明，原子的各个分立谱能级主要来自一个单(外层)电子的激发. 即使是两个电子的激发，它所需要的能量通常足以使该原子电离. 因此，在振子强度的求和式中，跃迁到分立谱态的只是数量级等于 1 的那一部分；而伴有电离的则构成

---

① 对氢原子，$I=0.55me^4/\hbar^2=14.9$ eV. 对重原子，我们采用托马斯-费米方法计算常数 I，可望得到很好的精确性. 很易确立这样算出的 I 值如何依赖于 Z. 在准经典情形下，多粒子系统的本征频率相当于它的能级差. 原子的平均本征频率具有 v_0/a_0 的数量级. 由此可知，$I\sim\hbar v_0/a_0$. 托马斯-费米模型中原子电子的速度和 Z 的关系为 $Z^{2/3}$，而原子的线度按 $Z^{-1/3}$变化. 可见 I 必正比于 Z：$I=$常数$\times Z$. 根据实验结果发现，这个常数约为 10eV 的数量级.

另一部分，其数量级为 Z. 由此可知，伴有电离的碰撞在滞阻（被重原子滞阻）中起主要作用。

例　　题

试求一个电子被一个氢原子滞阻（$I=0.55$ 原子单位）的总有效滞阻．对于大的能量转移，两个相碰电子中较快的一个取作初级电子．

解　当碰撞后的初级电子和次级电子具有差不多大小的能量时，必须计及交换效应．因此，对于能量转移介于某值 $\epsilon_1(1\ll\epsilon_1\ll v^2)$ 和最大值

$$\epsilon_{max}=\frac{1}{2}E=\frac{1}{4}v^2$$

（根据我们对初级电子的定义）之间的滞阻讲来，我们须采用（148.17）式的有效截面：

$$\begin{aligned}&\kappa(\epsilon_{max})-\kappa(\epsilon_1)\\&=\frac{\pi}{E}\int_{\epsilon_1}^{\frac{1}{2}E}\epsilon\left[\frac{1}{\epsilon^2}+\frac{1}{(E-\epsilon)^2}-\frac{1}{\epsilon(E-\epsilon)}\right]d\epsilon\\&=\frac{\pi}{E}\left[\ln\left(\frac{E}{8\epsilon_1}\right)+1\right].\end{aligned}$$

此式加到（149.14）式上，我们得[①]（用原子单位）

$$\kappa=\frac{4\pi}{v^2}\ln\left[\frac{v^2}{2I}\sqrt{\frac{1}{2}e}\right]=\frac{4\pi}{v^2}\ln\frac{v^2}{1.3}.$$

§150　重粒子和原子的非弹性碰撞

玻恩近似适用于重粒子和原子碰撞的条件，用粒子的速度表示这个条件，则仍和电子的情形一样：

$$v\gg v_0.$$

这可根据微扰论适用性的普遍条件（$Ua_0/\hbar v\ll1$）立即得出，只要注

---

① 对于正电子和氢原子的碰撞，没有交换效应，把（149.14）式中的 ϵ_1 简单地代以 $\epsilon_{max}=E=\frac{1}{2}v^2$，即得总滞阻

$$\kappa=\frac{4\pi}{v^2}\ln\left(\frac{v^2}{0.55}\right).$$

意到这个条件中不出现粒子质量，而$Ua_0/\hbar$具有原子中电子速度的数量级.

在粒子和原子的质心为静止的坐标系中，截面由一般公式(148.3)给出，式中的m目前是粒子和原子的折合质量. 但为方便计，我们考虑碰撞前的原子处于静止的坐标系. 为此，我们从(148.1)式出发. 在碰撞前原子为静止的坐标系中，表达能量守恒律的δ函数的宗量具有以下形式：

$$\frac{1}{2M}p'^2-\frac{1}{2M}p^2+\frac{1}{2M_a}(\mathbf{p}'-\mathbf{p})^2+E_n-E_0, \qquad (150.1)$$

式中M是入射粒子质量，而M_a是原子质量. 第三项是原子的反冲动能(考虑原子和电子的碰撞时，这一项可以完全略去).

对于快速重粒子和原子的碰撞，粒子的动量改变和它的初始动量相比，差不多总是很小. 如果这个条件成立，我们可以略去δ函数宗量中的原子反冲能量，得到和(148.3)完全一样的公式，只是该式中的m必须改成入射粒子的质量M(不是粒子和原子的折合质量). 考虑到动量转移与初始动量相比已经假定为很小，我们可令$p\approx p'$，于是在碰撞前原子为静止的坐标系中，截面式为

$$d\sigma_n=(M^2/4\pi^2\hbar^4)\left|\iint Ue^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\psi_n^*\psi_0 d\tau dV\right|^2 do. \qquad (150.2)$$

考虑到粒子的电荷可能不同于电子，我们用ze^2代替e^2，其中ze为入射粒子的电荷. 非弹性散射的一般公式，写成(148.9)的形式：

$$d\sigma_n=8\pi\left(\frac{ze^2}{\hbar v}\right)^2\left|\langle n|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}|0\rangle\right|^2\frac{dq}{q^3} \qquad (150.3)$$

并不含有粒子质量. 由此可见，从它导出的所有公式对重粒子的碰撞仍能适用，只要这些公式是通过v和q表达的.

不难看出，用散射角ϑ(重粒子和原子相撞后的偏转角)表达的公式应作怎样的修改. 为此，我们首先注意到，重粒子的非弹性

碰撞中 ϑ 角总是很小的. 因为,当动量转移很大时(与原子中电子的动量相比),我们可以把和原子的非弹性碰撞看作是和自由电子的弹性碰撞. 可是,当一重粒子和一轻粒子(电子)碰撞时,重粒子几乎是不偏离的. 换句话说, 重粒子转移给原子的动量与该粒子的初始动量相比是很小的. 大角度弹性散射是一个例外, 但这种可能性是极小的.

因此,在整个角度范围内我们可令

$$q=\frac{1}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{E_n-E_0}{v}\right)^2+(Mv\vartheta)^2}, \tag{150.4}$$

除了极小的角度外,上式实际上可化成

$$q\hbar\approx Mv\vartheta \tag{150.5}$$

另一方面,当我们考虑电子和原子的碰撞时,我们有(对于小角度)

$$q=\frac{1}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{E_n-E_0}{v}\right)^2+(mv\vartheta)^2}.$$

由此可得这样的结论,从电子和原子碰撞中所得的公式,只要这些公式用速度和偏转角表达出来,那么如果到处进行以下替代:

$$\vartheta\to M\vartheta/m \tag{150.6}$$

(包括立体角元 $do=2\pi\sin\vartheta d\vartheta\approx2\pi\vartheta d\vartheta$ 的替代),就变成重粒子碰撞的公式,入射粒子的速度仍保持不变. 定性地说,这意味着小角度散射的整个图像(对给定的粒子速度而言)被压缩了 m/M 倍.

以上所得的规则也和小角度弹性散射有关. 对 $\vartheta\ll1$ 的(139.4)式作(150.6)式的变换,我们得截面

$$d\sigma_e=8\pi\left(\frac{ze^2}{Mv^2}\right)^2[Z-F(Mv\vartheta/\hbar)]^2\frac{d\vartheta}{\vartheta^3}. \tag{150.7}$$

角度 $\vartheta\sim1$ 的重粒子弹性散射,被化成在原子核上的卢瑟福散射.

具有大动量转移而原子被电离的非弹性散射需要作特殊的考虑. 和被电子所电离的情况不同, 这里当然没有交换效应. 重粒子的特征是, 大的动量转移($qa_0\gg1$)并不意味着大的偏转角,ϑ 总

是保持很小．辐射电子的能量介于 ϵ 和 $\epsilon+d\epsilon$ 之间的电离截面可从(148.25)式直接得出，它可写成以下形式：

$$d\sigma_r=8\pi(ze^2/\hbar v)^2Zdq/q^3,$$

令 $\hbar^2q^2/2m=\epsilon$(整个动量 $\hbar\mathbf{q}$ 交给了一个原子电子)．此式给出

$$d\sigma_\epsilon=(2\pi Zz^2e^4/mv^2)d\epsilon/\epsilon^2. \tag{150.8}$$

在重粒子和原子的碰撞中，总截面和有效滞阻特别有用．非弹性散射总截面由以前的(148.26)式给出．总有效滞阻可把(149.12)式中的 q_1 改成最大动量转移 q_{max} 后得到．q_{max} 很易用粒子速度表出，方法如下．由于 $\hbar q_{max}$ 与粒子原动量 Mv 相比仍是很小，它的能量变化和动量变化的关系为 $\Delta E=\mathbf{v}\cdot\hbar\mathbf{q}$．另一方面，对于大的动量转移，这个能量几乎都交给了一个原子电子，因此可写成

$$\epsilon=\hbar^2q^2/2m=\hbar\mathbf{v}\cdot\mathbf{q}\leqslant\hbar vq,$$

从而有 $\hbar q\leqslant 2mv$，即

$$\hbar q_{max}=2mv,\quad \epsilon_{max}=2mv^2. \tag{150.9}$$

我们注意，非弹性碰撞中粒子的最大偏转角为

$$\vartheta_{max}=\hbar q_{max}/Mv=2m/M.$$

(150.9)代入(149.12)中，我们得到重粒子的总有效滞阻

$$\kappa=(4\pi Zz^2e^4/mv^2)\ln(2mv^2/I). \tag{150.10}$$

§151 中子散射

在碰撞理论的许多物理问题中，需要考虑到散射过程怎样受散射中心运动的影响．在一定的条件下，这类问题可以用费密(E. Fermi, 1936)建议的那种微扰论解决，即使单独讲来微扰论对每个中心的散射并不适用．这类问题中包括慢中子对多原子系统(例如分子)的散射．我们来考虑这个特殊问题．

中子几乎不被电子散射，所以实际上所有的散射都发生在原

子核处①. 我们将假定被单个核散射的振幅小于原子间距. 那么在分子中被每个核散射的波幅即使在别的原子核处也已经很小. 在这些条件下,被分子散射的振幅等于被单个核散射的振幅之和.

微扰论一般讲来不能应用于中子和核的散射: 尽管核力的范围很小,在此范围内的作用却极强. 但重要的是, 慢中子(其波长远大于原子核线度)散射的振幅是一个和速度无关的常数. 令 f_a 为被第 a 个核散射的振幅, $|f_a|^2do$ 是中子被一个自由核弹性散射的微分截面(在它们的质心系中).

这个常数振幅可从微扰论形式地得到, 如果我们用一个"点"势来描写中子和核的相互作用的话:

$$U(\mathbf{r})=-\frac{2\pi\hbar^2}{M}f\delta(\mathbf{r}), \tag{151.1}$$

式中 M 是中子和核的折合质量. 当此式代入玻恩公式 (126.4) 中时, δ 函数使得积分式成为与 $\mathbf{q}$ 无关的一个常数. 这样定义的"场" $U(\mathbf{r})$ 被称为**赝势**. 需要强调的是, 作出这个定义的可能性是由于 f 为常数这一事实. 在中子能量为任意的一般情形下, 散射振幅分别依赖于初动量 $\mathbf{p}$ 和末动量 $\mathbf{p}'$, 而不只是依赖于两者之差 $\mathbf{q}$, 但玻恩近似给出的振幅却只能依赖于②$\mathbf{q}$.

如果散射核在作给定的运动(例如,分子中的各种振动),我们对此运动求平均后,则(151.1)式的相互作用势被"铺展"到一个尺度一般地远大于散射振幅 f 的范围内. 对于这样"铺展"开的作用势讲来,玻恩近似的适用条件(126.1)是满足的.

---

① 我们还假定该分子没有磁矩. 否则还存在着来自中子和分子磁矩相互作用的特殊散射效应.

② 需要强调的是,尽管赝势在形式地应用微扰论的情况下能够给出散射振幅的正确值,但这并不意味着微扰论真能适用于这样的场. 对于一个深度为 U_0 并以 $U_0a^3=$ 常数的方式趋于无穷远的势阱讲来(a 为阱半径, 它趋于零), 条件(126.1), (126.2)肯定都不会满足.

因此我们可以用以下赝势描写中子-分子作用:

$$U(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 \sum_a \frac{1}{M_a} f_a \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a), \tag{151.2}$$

式中对分子的所有原子核求和, $\mathbf{R}_a$是它们的径矢, $\mathbf{r}$ 是中子的径矢. 把上式代入(148.3), 把m改成 M_m(M_m是分子和中子的折合质量), 我们得质心系中的中子被分子散射的以下截面式:

$$d\sigma_n = M_m^2 \frac{p'}{p} \left| \sum_a \frac{1}{M_a} f_a \langle n | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a} | 0 \rangle \right|^2 do, \tag{151.3}$$

式中的矩阵元是针对能量为 E_0 和 E_n 的核运动定态波函数而言的, 动量 p 和 p' 通过能量守恒律相联系:

$$\frac{1}{2M_m}(p^2 - p'^2) = E_n - E_0.$$

(151.3)式描写了分子中的核运动状态具有特定变化 ($0\to n$ 跃迁) 的非弹性碰撞, 也就是所述问题的解: 从中子对自由核散射的振幅(假定为已知)出发, 计及核的内禀运动以及各个核散射之间的干涉效应, 求出了中子被分子散射的截面.

如果核自旋不等于零, 还应考虑到散射振幅 f_a依赖于中子和散射核的总自旋这样的事实. 它的做法如下.

核和中子的总自旋可取 $j_a = i_a \pm \frac{1}{2}$两个值, i_a是核自旋. 相应的散射振幅记作 f_a^+和 f_a^-. 我们来构造一个自旋算符, 对于给定的 j_a值, 它的本征值分别为 f_a^+和 f_a^-. 这个算符就是

$$\hat{f}_a = a_a + b_a \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{i}}_a, \tag{151.4}$$

其中 $\hat{\mathbf{i}}_a$和$\hat{\mathbf{s}}_a$是核和中子的自旋算符, 系数 a_a和 b_a由下式给出:

$$\left.\begin{aligned} a_a &= \frac{1}{2i_a+1}[(i_a+1)f_a^+ + i_a f_a^-], \\ b_a &= \frac{2}{2i_a+1}(f_a^+ - f_a^-). \end{aligned}\right\} \tag{151.5}$$

这是很易证明的, 只要注意到对于给定的 j 值, 算符 $\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{i}}$ 的本征

值为

$$\mathbf{s}\cdot\mathbf{i}=\frac{1}{2}\left[j(j+1)-i(i+1)-\frac{3}{4}\right].$$

应把算符(151.4)取代(151.3)式中的 f_a，并取对应于所考虑跃迁的矩阵元．如果入射中子和靶核都是非极化的，那末散射截面必须进行适当的平均。

例　　题

1．假定中子和核的自旋方向都是毫无规则地分布的，分子中所有的核都不相同，试对(151.3)式进行平均．

解　对中子的和核的自旋方向求平均是相互独立的，每一种自旋平均后得零，从而 $\overline{\mathbf{s}\cdot\mathbf{i}_a}=0$．如果分子中没有两个原子是相同的，这就没有核自旋的交换作用，又由于它们的直接相互作用可以忽略，分子中各个核的自旋方向可以看作是独立的，因而 $(\mathbf{s}\cdot\mathbf{i}_1)(\mathbf{s}\cdot\mathbf{i}_2)$ 等形状的乘积平均后也得零．对于平方 $(\mathbf{s}\cdot\mathbf{i})^2$ 有

$$\overline{(\mathbf{s}\cdot\mathbf{i})^2}=\frac{1}{3}\mathbf{s}^2\cdot\mathbf{i}^2=\frac{1}{3}s(s+1)i(i+1)=\frac{1}{4}i(i+1),$$

由此得以下平均截面式：

$$d\sigma_n=M_m^2\frac{p'}{p}\left[\left|\sum\frac{1}{M_a}a_a\langle n|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a}|0\rangle\right|^2+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{4}\sum_a\frac{i_a(i_a+1)}{M_a^2}b_a^2|\langle n|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a}|0\rangle|^2\right]do.$$

2．试将(151.3)式应用于慢中子对正氢和仲氢的散射 (J. Schwinger, E. Teller, 1937)

解　在取自旋算符的矩阵元以前，对氢分子散射的(151.3)式为

$$d\sigma_n=\frac{16}{9}\frac{p'}{p}|a\langle n|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}-e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}|0\rangle$$

$$+b\hat{\mathbf{s}}\cdot\langle n|\hat{\mathbf{i}}_1e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}+\hat{\mathbf{i}}_2e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}|0\rangle|^2do, \tag{1}$$

$$a=\frac{1}{4}(3f^++f^-),\quad b=f^+-f^-,$$

$\pm\mathbf{r}/2$ 是分子中两个核相对于其质心的径矢．

分子的转动和振动态由量子数 K, M_K, v (它们的集合在(1)式中用 n 表

出)所定义，在 H_2 分子的电子基态中，仅当总的核自旋 $I=0$(仲氢)时 K 才能取偶数值；仅当 $I=1$(正氢) 时 K 才能取奇数值. 因此有必要区分两种情况：(1) K 的奇偶相同的两个转动态之间的跃迁，这只有 I 值不变才行(正—正和仲—仲跃迁) (2) K 的奇偶不同的两个态之间的跃迁，这只有改变 I 值才行(正—仲和仲—正跃迁). 第一种情况下我们有

$$\langle n|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}|0\rangle=\langle n|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}|0\rangle=\langle n|\cos\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}|0\rangle$$

应当记住的是，$\mathbf{r}$ 变号后转动波函数要乘以 $(-1)^K$. (1)式的自旋算符则变成 $2a+b\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{I}}$，其中 $\hat{\mathbf{I}}=\hat{\mathbf{i}}_1+\hat{\mathbf{i}}_2$，根据前面的讨论，这个算符对 I 是对角的. 对 $(2a+b\mathbf{s}\cdot\mathbf{I})^2$ 的平均和题 1 一样，给出

$$4a^2+\frac{1}{4}b^2I(I+1).$$

结果是

$$d\sigma_n=\frac{4}{9}\frac{p'}{p}|\langle n|\cos\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}|0\rangle|^2[(3f^++f^-)^2 \\ +I(I+1)(f^++f^-)^2]do. \tag{2}$$

第二种情形下

$$\langle n|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}|0\rangle=-\langle n|e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/2}|0\rangle=i\langle n|\sin\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}|0\rangle$$

(1)式的自旋算符成为 $\hat{\mathbf{s}}\cdot(\hat{\mathbf{i}}_1-\hat{\mathbf{i}}_2)$，它只有 I 的非对角矩阵元. 这些矩阵元的模量平方值对末态总自旋 $\mathbf{I}'$ 的所有分量求和时，可按 $(\mathbf{s}\cdot(\mathbf{i}_1-\mathbf{i}_2)]^2$ 的平均值(对角元)算出(见 344 页注①)：

$$\overline{[\mathbf{s}\cdot(\mathbf{i}_1-\mathbf{i}_2)]^2}=\frac{1}{3}\cdot\frac{3}{4}\overline{(\mathbf{i}_1-\mathbf{i}_2)^2} \\ =\frac{1}{4}(2\mathbf{i}_1^2+2\mathbf{i}_2^2-\mathbf{I}^2)=\frac{1}{4}[3-I(I+1)].$$

结果是

$$d\sigma_n=(1)(3)\frac{4}{9}\frac{p'}{p}|\langle n|\sin\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}|0\rangle|^2(f^+-f^-)^2do, \tag{3}$$

式中的系数 1 出现于正—仲跃迁，系数 3 出现于仲—正跃迁.

如果中子很慢，它的波长甚至远超过分子的线度，则可令(2)和(3)式矩阵元中的 $\cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right)=1$，$\sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right)=0$，结果除 00 对角元外都等于零. 这些条件下，当然只可能有弹性散射. 这时的弹性散射截面为

$$d\sigma_s=\frac{4}{9}[(3f^++f^-)^2+I(I+1)(f^+-f^-)^2]do.$$

3. 求中子对一束缚质子的散射截面，该质子可看作频率为ω的各向同性三维振子(E. Fermi, 1936).

解 考虑质子绕空间某一固定点振动着，根据(151.3)式的推导，必须令该式中的 $M_m=M$, $M_a=\frac{1}{2}M$ (M为质子质量)．于是

$$d\sigma_n=\frac{p'}{p}\frac{\sigma_0}{\pi}\Sigma\left|\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\psi_{000}(\mathbf{r})\psi_{n_1n_2n_3}(\mathbf{r})dV\right|^2do,$$

式中的$\sigma_0=4\pi|f|^2$是对自由质子的散射截面，$\psi_{n_1n_2n_3}$是三维振子的本征函数，对应于能级$E_n=\hbar\omega(n+3/2)$；Σ是对和量给定为n的所有n_1, n_2和n_3值求和．$\psi_{n_1n_2n_3}$函数组是三个线性振子波函数的乘积(见§33，题4)．所求的积分因而可分解成为以下形式的三个积分的乘积

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-iq_xx/2}e^{-\alpha^2x^2/2}e^{-\alpha^2x^2/2}H_{n_1}(\alpha x)dx$$

$(\alpha=\sqrt{M\omega/\hbar})$，把(a.4)式的$H_{n_1}(x)$代入上式并分部积分$n_1$次，结果为

$$d\sigma_n=\frac{1}{\pi}\frac{v'}{v}\frac{\sigma_0}{2^n\alpha^{2n}}\Sigma\frac{q_x^{2n_1}q_y^{2n_2}q_z^{2n_3}}{n_1!n_2!n_3!}e^{-q^2/2\alpha^2}do.$$

按二项式定理进行求和后，最后结果为

$$d\sigma_n=\frac{\sigma_0}{\pi n!}\sqrt{\frac{E'}{E}}\left(\frac{q^2}{2\alpha^2}\right)^n e^{-q^2/2\alpha^2}do.$$

特别是，弹性散射截面($n=0$, $E=E'$)为

$$d\sigma_e=\frac{\sigma_0}{\pi}e^{-q^2/2\alpha^2}do,\qquad \sigma_e=\sigma_0\frac{\hbar\omega}{E}(1-e^{-4E/\hbar\omega}),$$

当$E/\hbar\omega\to0$时，$\sigma_e\to4\sigma_0$.

§152 高能非弹性散射

§131中对两个粒子相互散射问题所用的程函近似，也能推广到包括一个快粒子和一个多粒子系统或“靶”的碰撞(包括非弹性)过程(R. J. Glauber, 1958).

这个推广中，所假定的原则和以前一样．入射粒子的能量E假定很大，使得$E\gg|U|$和$ka\gg1$，其中U是这个粒子和靶粒子间

的相互作用能量，a 是此相互作用的方程．我们考虑动量转移比较小的散射：入射粒子的动量改变 $\hbar\mathbf{q}$ 和它的原有值 $\hbar\mathbf{k}$ 相比很小 $(q \ll k)$．这个条件现在不但使得散射角很小，并且还使能量转移也比较小．

我们还将假定入射粒子的速度 v 远大于靶内粒子的速度 v_0：

$$v \gg v_0. \tag{152.1}$$

对于带电粒子和原子的散射讲来，此条件等价于玻恩近似的适用条件(参考§148 和§150)：
如果 $v \gg v_0$，一定有 $|U|a/\hbar v \ll 1$．因此在该情形下不需要本节的理论．但对核靶讲来，粒子间结合的不是库仑力而是核力，情况就不同了．我们将讨论一个快粒子被核散射这一特殊情形①．

条件 (152.1) 使我们有可能考虑入射粒子相对于核中位置固定的各个核子而言的运动问题②，这就是说，粒子-靶系统的波函数可以写成

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots) = \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots)\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots), \tag{152.2}$$

其中 $\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots)$ 是原子核第 i 个内态的波函数；$\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2\cdots$ 是核内各个核子的径矢．因子 $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2\cdots)$ 是正在进行散射的粒子波函数($\mathbf{r}$ 是它的径矢)，具有给定的 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots$ 值，这些值是以下薛定谔方程中的参量：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_a U_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)\right]\varphi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\varphi, \tag{152.3}$$

其中 $U_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)$ 是该粒子和第 a 个核子的作用能量，而 $\hbar\mathbf{k}$ 是粒子在无穷远处的动量③．

---

① 条件(152.1) 给出的是任一重核的相对论速度 v．在目前的非相对论理论表述中，我们不考虑它对任一特殊散射过程的实际适用性问题．

② 这个近似类似于分子理论所根据的那种近似，即分子中的电子态是针对各个原子核的固定位置来考虑的．

③ (152.3)式中假定了粒子和核的作用等于它和各单个核子的两体作用之和．

如果我们求出了具有以下渐近式的(152.3)式之解：

$$\varphi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + F(\mathbf{n}', \mathbf{n}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots)\, e^{ikr}/r \tag{152.4}$$

(式中 $\mathbf{n}' = \mathbf{r}/r$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$), 则(152.2)式的波函数

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\Phi_i + F\Phi_i e^{ikr}/r \tag{152.5}$$

将描写对碰撞前处于第 i 个态的原子核所进行的散射：入射波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 在 (152.5)式中作为 Φ_i 的相乘因子出现. (152.5)式中的第二项代表散射波. 但是，仅当入射粒子的能量改变足够小，也就是核的内能变化足够小时，用这个式子来求散射振幅才是合适的. 因此，把粒子考虑成为是在“刚性固定”的核子组的恒定场中运动(相当于方程(152.3))时，我们就略去了这种运动可能的能量变化.

为了把核的内态具有特定变化的散射振幅分离出来，应把 ψ 写成以下形式：

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\Phi_i + \sum_f f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n})\,\Phi_f e^{ikr}/r, \tag{152.6}$$

式中对原子核的各个态求和，$f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ 则给出待求的原子核具有特定跃迁 $i \to f$ 的散射振幅，它是散射角($\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{n}'$ 的夹角)的函数. 比较(152.6)和(152.5)得

$$f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \int \Phi_f^* F \Phi_i \, d\tau, \tag{152.7}$$

其中 $d\tau = d^3R_1 d^3R_2\cdots$ 是原子核位形空间中的体积元. 我们必须再一次强调，这个公式仅当 i 和 f 态的能量相差比较小时才能成立.

方程(152.3) 之解(152.4)本身，可用 §131 中描述的方法求出①. 类似于(131.7)式，我们有

① §131中曾经指出，波函数的初始表式(131.4)只在 $z \ll ka^2$ 的距离处成立. 这一点在 §131的进一步推导中并不重要. 但对一个多粒子系统(例如一个原子核)的散射讲来，它会导致另一种限制：(131.4)式必须在散射系统所占的整个体积内成立，也就是说，我们必须有 $R_0 \ll ka^2$，其中 R_0 是原子核半径，a 是势 U 的力程.

$$F(\mathbf{n}',\mathbf{n};\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2\cdots)=\frac{k}{2\pi i}\int[S_f(\boldsymbol{\rho},\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\cdots)-1]e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho, \tag{152.8}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}
&S(\boldsymbol{\rho},\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\cdots)=\exp[2i\delta(\boldsymbol{\rho},\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\cdots)],\\
&\delta(\boldsymbol{\rho},\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\cdots)=\sum_a\delta_a(\boldsymbol{\rho}-\mathbf{R}_{a\perp}),\\
&\delta_a(\boldsymbol{\rho}-\mathbf{R}_{a\perp})=-\frac{1}{2\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty}U_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)dz.
\end{aligned}\right\} \tag{152.9}$$

记得 $\boldsymbol{\rho}$ 是径矢 $\mathbf{r}$ 在(垂直于 $\mathbf{k}$ 的)xy 平面内的分量, $\mathbf{R}_{a\perp}$是径矢 $\mathbf{R}_a$ 的上述相应分量: $\hbar\mathbf{q}=\mathbf{p}'-\mathbf{p}$ 是散射粒子的动量改变, (152.8)式中只出现它的横分量. 函数 δ_a确定粒子被单个自由核子弹性散射的振幅:

$$f^{(a)}=\frac{k}{2\pi i}\int\{e^{2i\delta_a(\rho)}-1\}e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho. \tag{152.10}$$

当 $i=f$ 时, (152.7)和(152.8)给出被原子核弹性散射的振幅:

$$f_{ii}(\mathbf{n}',\mathbf{n})=\frac{k}{2\pi i}\int[\bar{S}(\boldsymbol{\rho})-1]e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2\rho, \tag{152.11}$$

式中的横线代表对原子核的内态求平均:

$$\bar{S}(\boldsymbol{\rho})=\int S(\boldsymbol{\rho},\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\cdots)\,|\Phi_i(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\cdots)|^2d\tau, \tag{152.12}$$

此式推广了前面的(131.7)式.

令(152.11)式中的 $\mathbf{n}'=\mathbf{n}$ 并应用(142.10)式的光学定理, 我们得散射总截面

$$\sigma_t=2\int(1-\mathrm{Re}\bar{S})\,d^2\rho. \tag{152.13}$$

弹性散射全截面 σ_e 是由$|f_{ii}|^2$对 $\mathbf{n}'$的方向积分后得到的. 对于小的散射角 θ, 我们有 $q\approx k\theta$, 立体角元 $do\approx d^2q/k^2$. 因而

$$\sigma_e=\int|f_{ii}|^2d^2q/k^2.$$

采用(152.11)式的 f_{ii}，把 $f_{ii}^* f_{ii}$ 写成 $d^2\rho d^2\rho'$ 的一个重积分，利用下式可实行对 d^2q 的积分：

$$\int e^{-i\mathbf{q}\cdot(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')}d^2q=(2\pi)^2\delta(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}'),$$

这个 δ 函数在对 $d^2\rho'$ 的积分中被积掉．结果为

$$\sigma_e=\int|\bar{S}-1|^2d^2\rho. \tag{152.14}$$

反应总截面为

$$\sigma_r=\sigma_t-\sigma_e=\int(1-|\bar{S}|^2)d^2\rho. \tag{152.15}$$

注意(152.13)—(152.15)是和一般公式(142.3)—(142.5)一致的：对后者把求和(对大的 l 求和)改成对 $\rho=l/k$ 的 $d^2\rho$ 求积分，并把 S_l 改成 $\bar{S}(\rho)$ 函数，我们就得(152.13)—(152.15)．

例　　题

1．试把一个快粒子被一个氘核弹性散射的振幅用该快粒子对质子和中子的散射振幅表达出来(R. J. Glauber, 1955)．

解　根据(152.11)，被氘核弹性散射的振幅为

$$f^{(d)}(\mathbf{q})=\frac{k}{2\pi i}\int|\psi_d(\mathbf{R})|^2\left\{\exp\left[2i\delta_n\left(\boldsymbol{\rho}-\frac{1}{2}\mathbf{R}_\perp\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+2i\delta_p\left(\boldsymbol{\rho}+\frac{1}{2}\mathbf{R}_\perp\right)\right]-1\right\}e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^3Rd^2\rho, \tag{1}$$

其中 $\psi_d(\mathbf{R})$ 为氘核中中子(n)和质子(p)的相对运动波函数；$\mathbf{R}=\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_p$．$\mathbf{R}_\perp$ 是 $\mathbf{R}$ 在入射粒子波矢 $\mathbf{k}$ 的垂直平面上的分量．(1)式大括号内的差量可以写成

$$\exp(2i\delta_n+2i\delta_p)-1=(e^{2i\delta_n}-1)+(e^{2i\delta_p}-1)$$
$$+(e^{2i\delta_n}-1)(e^{2i\delta_p}-1).$$

采用中子 $f^{(n)}$ 和质子 $f^{(p)}$ 的散射振幅定义，根据(152.10)及其逆式

$$\exp[2i\delta_a(\boldsymbol{\rho})]-1=\frac{2\pi i}{k}\int f^{(a)}(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}d^2q/(2\pi)^2,$$

可对积分(1)进行变换，结果为

$$f^{(d)}(\mathbf{q})=f^{(n)}(\mathbf{q})F(\mathbf{q})+f^{(p)}(\mathbf{q})F(-\mathbf{q})$$

$$-\frac{1}{2\pi ik}\int F(2\mathbf{q}')f^{(n)}\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)f^{(p)}\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}-\mathbf{q}'\right)d^2q', \qquad (2)$$

其中

$$F(\mathbf{q})=\int|\psi_d(\mathbf{R})|^2e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}/2}d^3R$$

是氘核形状因子.

(2) 式中令 $\mathbf{q}=0(F(0)=1)$并用(142.10)式的光学定理, 求得氘核散射总截面

$$\sigma_t^{(d)}=\sigma_t^{(n)}+\sigma_t^{(p)}+\frac{2}{k^2}\mathrm{Re}\int F(2\mathbf{q})f^{(n)}(\mathbf{q})f^{(p)}(-\mathbf{q})d^2q. \qquad (3)$$

2. 求一个快氘核被一个半径为 R_0 的重吸收核散射后蜕变成为一个中子和一个质子的截面, 其中 R_0 远大于氘核波长($k\mathbf{R}_0\gg1$, 其中 $\hbar\mathbf{k}$ 是氘核动量)也远大于氘核半径(Е. Л. Фейнберг, 1954; R. J. Glauber, 1955; А. И. Ахиезер; А. Г. Ситенко 1955).

解 把入射氘核看作平面波, 大吸收核($kR_0\gg1$)起着使波衍射的不透明屏幕的作用. 入射氘核的波函数为 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_d(R)$, 其中 $\psi_d(R)$是氘核的内部波函数[$\mathbf{R}=\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_p$ 是核内中子到质子的径矢, $\mathbf{r}=\frac{1}{2}(\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_p)$是它们的质心的径矢]. 吸收核的存在"移去"了这个函数中的一个部分, 这部分的中子和质子横向坐标($\boldsymbol{\rho}_n$ 和 $\boldsymbol{\rho}_p$)位于原子核的"阴影"区内, 即半径为 R_0 的圆内. 因此波函数变成

$$\psi=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}S(\boldsymbol{\rho}_n,\boldsymbol{\rho}_p)\psi_d(R),$$

当 ρ_n, $\rho_p\geqslant R_0$ 时式中的 $S=1$, 而当 ρ_n 或 ρ_p 小于 R_0 时 $S=0$①. 这个波函数若没有因子ψ_d, 则相当于(131.5)形式的入射波表示式(略去衍射对射线的弯曲), 因而 S因子具有和 § 131 及 § 152 中同样的含义.

类似于(152.13)和(152.14)式, 氘核散射的总截面 σ_t(包括所有的非弹性过程)和弹性散射截面 σ_e 分别为

$$\sigma_t=2\int(1-\bar{S})d^2\rho, \quad \sigma_e=\int(\bar{S}-1)^2d^2\boldsymbol{\rho},$$

式中 $\boldsymbol{\rho}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{\rho}_n+\boldsymbol{\rho}_p)$ 并且应用了 S 为实量的事实. $\bar{S}$ 的平均是对氘核基态

① 氘和原子核的库仑作用已略去.

而言的:

$$\bar{S}(\rho)=\int S\psi_d^2 d^3R.$$

至于 ψ_d,采用以下函数就足够了:

$$\psi_d=\sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}}\frac{e^{-\kappa R}}{R},$$

此式在中子和质子间核力的方程外距离 R 处成立(参考(133.14)式;$\kappa=\sqrt{m|\epsilon|}/\hbar$,$|\epsilon|$ 是氘核的结合能,m 是核子质量). 根据 S 的定义,如果有一个核子或者两个核子都进入半径为 R_0 的圆内并被原子核吸收掉,则 $1-S$ 不等于零;从而

$$\sigma_{俘获}=\int(1-\bar{S})d^2\rho=\frac{1}{2}\sigma_t \tag{1}$$

为俘获一个或两个核子的截面. 另一方面,$\sigma_t=\sigma_{俘获}+\sigma_e+\sigma_{蜕变}$,其中 $\sigma_{蜕变}$ 为待求的氘核"衍射"蜕变截面. 故

$$\sigma_{蜕变}=\frac{1}{2}\sigma_t-\sigma_e=\int\bar{S}(1-\bar{S})d^2\rho. \tag{2}$$

当 $R_0\kappa\gg1$ 时,在积分式(2)中小距离($\sim1/\kappa$,是从原子核边缘算起的是重要的,于是沿边缘的积分给出一个因子 $2\pi R_0$,沿垂直方向的积分可把阴影区看作以直线为界那样去计算,取此直线为 y 轴,并取 x 轴从阴影向外,我们有

$$\sigma_{蜕变}=2\pi R_0\int_0^\infty\bar{S}(x)[1-\bar{S}(x)]dx,$$

其中的积分

$$\bar{S}(x)=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-2x}^{2x}\psi_d^2(R)\,dX\,dY\,dZ,$$
$$R=\sqrt{X^2+Y^2+Z^2},$$

对给定的 $x=\frac{1}{2}(X_n+X_p)$. 上式是在 X_n, $X_p\geqslant0$ 的区域上积分. 也就是在 $|X|=|X_n-X_p|\leqslant2x$ 区域上积分. 把积分变量变换成 X 和 R 以及 YZ 平面内的极角后(此时 $dYdZ\longrightarrow2\pi RdR$),这个积分变成

$$\bar{S}(x)=1-e^{-4\kappa x}+4\kappa x\int_{4\kappa x}^{\infty}\frac{e^{-\xi}}{\xi}d\xi, \tag{3}$$

含有这个 $\bar{S}(x)$ 函数的积分(2),可利用下式通过重复分部积分算出:

$$\int_0^\infty(e^{-\xi}-e^{-2\xi})\frac{d\xi}{\xi}=\ln2.$$

结果为①

$$\sigma_{\text{电致}}=\frac{\pi}{3\kappa}R_0\left(\ln 2-\frac{1}{4}\right).$$

在同一条件 $\kappa R_0\gg 1$ 下，俘获截面为

$$\sigma_{\text{俘获}}=\pi R_0^2+\pi R_0/4\kappa$$

[(1)式对 $\rho>R_0$ 区的积分可用(3)式算出，对 $\rho<R_0$ 区的积分给出 πR_0^2]. 这个截面包括整个氘核的被俘以及俘获一个核子而释放另一个(剥裂反应). 后一种反应截面是按照只有一个核子射入阴影区时的碰撞面积(对 ψ_0^2 平均以后)而算出的，并有

$$\sigma_{\text{俘获},n}=\sigma_{\text{俘获},p}-\pi R_0/4\kappa$$

(R. Serber, 1947).

索　引①

二至四画

五画

六画

① 这个索引是对本书目录的一个补充，索引中列出的是目录中未直接反映出的一些名词术语和概念。其中的阿拉伯数字表示节数。

七画

八画

九画

十画

十一画

十二画

十三画

十四画

十五画至十八画